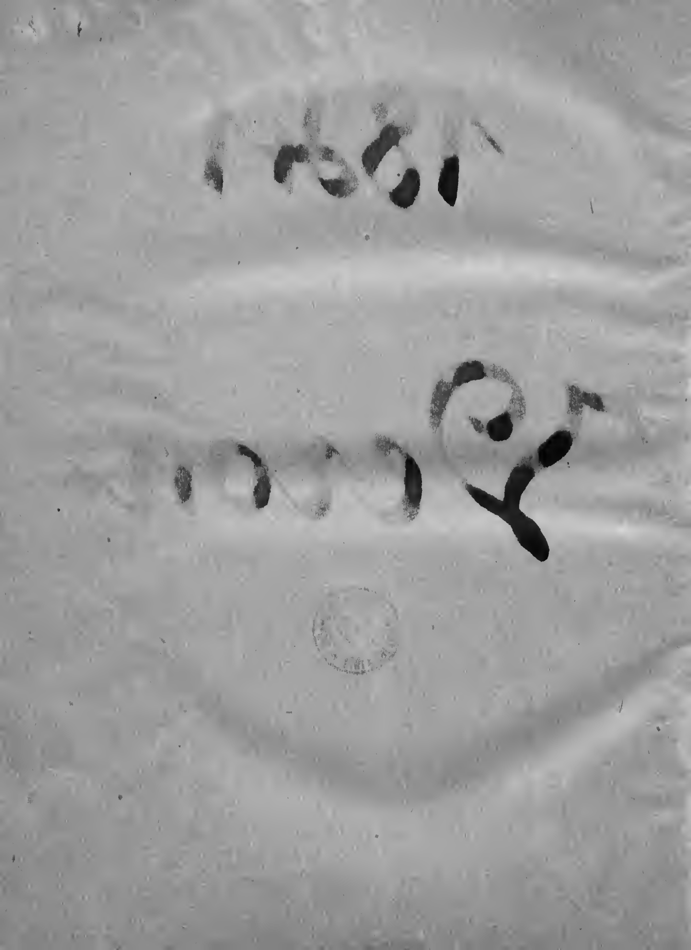
1841

Veron





A Messieurs les Professeurs

DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS.

Hommage de mon profond Respect et de ma vive Reconnaissance pour la bienveillance qu'ils m'ont toujours accordée.

A. VERON.

HISTOIRE DE L'ALCOOL

précédée

DE QUELQUES CONSIDÉRATIONS SUR LA CHIMIE ORGANIQUE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

le 28 août 1841.

PAR ANTOINE VERON,

DE COMPIÈGNE, DÉPARTEMENT DE L'OISE,

Ex-interne des Hôpitaux civils de Paris, ancien préparateur des cours de l'Ecole de Pharmacie et membre de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques.





PARIS,

POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE DU CROISSANT-MONTMARTRE, 12.

1841

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. ORFILA.
DUMÉRIL.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. BOUILLON-LAGRANGE, Directeur.
PELLETIER, Directeur adjoint.
BUSSY, Trésorier.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY.	Chimie.
GAULTIER DE CLAUBRY.	
LECANU.	Pharmacie.
CHEVALLIER.	
GUIBOURT.	Histoire Naturelle.
GUILBERT.	
GUIART.	Botanique.
CLARION.	
CAVENTOU.	Toxicologie.
SOUBEIRAN	Physique.

NOTA. *L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

HISTOIRE
DE L'ALCOOL,

précédée

DE QUELQUES CONSIDÉRATIONS
SUR LA CHIMIE ORGANIQUE.



S'il n'y a qu'un demi-siècle environ que la chimie organique a été distinguée de la chimie inorganique, ce n'est pas que les chimistes qui vivaient auparavant n'aient employé très souvent dans leurs expériences des matières du règne végétal ou du règne animal; mais les phénomènes que ces matières leur offraient étaient observés par eux d'une manière générale et conforme aux idées qu'ils se faisaient de la composition de tous les corps de la nature; pour s'en convaincre, il suffit d'ouvrir les ouvrages anciens. Jusque vers le milieu du dix-huitième siècle les philosophes n'admettaient que quatre éléments ou principes constitutifs des corps: le feu, l'air, l'eau et la terre. Ils avaient cru remarquer que les végétaux et les animaux les contenaient tous, tandis que la plupart des matières minérales étaient absolument dépourvues d'air et d'eau; et comme l'objet de la chimie était à leurs yeux de décomposer les corps de la nature et de combiner leurs éléments les uns avec les autres pour former de nouveaux composés, ils expérimentaient de préférence sur les matières organiques qui seules contenaient les quatre éléments admis par eux, et dont ils espéraient pouvoir les isoler plus facilement que de toutes les autres matières. Toutefois une seule analyse, suivant eux, n'était pas suffisante pour réduire les substances organiques à leurs éléments; il fallait, pour y parvenir, analyser successivement plusieurs fois les différents produits que la première analyse leur avait donnés. C'est cette observation que les corps se décomposaient par gradation qui, dès le commencement du dix-septième siècle, avait fait croire

à Becker et à Stalh que les composés devaient se faire de même dans un ordre progressif, et qui les avait portés à employer le nom de mixtes pour désigner le fer, le feu, l'air et l'eau, qu'ils supposaient formés d'éléments encore plus simples, mais qu'ils ne connaissaient pas, et les noms de mixtions, composés, décomposés et surdécomposés, pour indiquer les combinaisons de plus en plus complexes que les mixtes entre eux pouvaient former.

Les expériences des anciens sur les matières organiques, quelque nombreuses qu'elles aient été, n'ont pu, comme on le voit, rien faire pour l'établissement de la chimie organique; ce n'est que quand leurs erreurs profondes furent dissipées, quand Lavoisier, posant la science sur de nouvelles bases, eut fait luire la vérité par l'éclat de son génie, que cette branche de la chimie générale, aujourd'hui si importante, prit naissance. Ce savant, si justement célèbre, après avoir constaté l'importance de l'oxigène dans la plupart des phénomènes chimiques, reconnut que ce corps, avec l'hydrogène et le carbone, constituait les éléments des matières organiques; Berthollet y ajouta bientôt l'azote en ce qui concerne les matières animales. Lavoisier imagina en outre une méthode de déterminer la composition des substances organiques, qui consistait, comme on sait, à les convertir en eau et en acide carbonique en les brûlant dans une quantité déterminée d'oxigène, méthode si féconde qui est encore la nôtre, quoique les moyens d'exécution aient changé. Dès lors il put interroger jusque dans leur composition et leur nature intime beaucoup de corps organiques dont, avant lui, on avait constaté à peine quelques propriétés; il ne se borna même pas à l'étude isolée de ces corps et des combinaisons qu'ils peuvent former, il aborda en outre un grand nombre de hautes questions organiques qu'on n'avait pas comprises avant lui ou qui n'avaient reçu que des explications erronées. Tous les travaux de Lavoisier à ce sujet ne nous sont pas parvenus; il les amassait en quelque sorte pour en faire une publication à part, lorsque la mort fatale dont il fut victime vint le frapper. Voici dans quels termes, comme le rapporte M. Dumas dans sa *Philosophie chimique*, Lavoisier lui-même, dans un de ses derniers travaux, promettait pour bientôt d'intéressantes observations sur la chimie organique : « Ce n'est pas ici le lieu d'entrer dans aucun détail sur les « corps organisés; c'est à dessein que j'ai évité de m'en occuper dans « cet ouvrage, et c'est ce qui m'empêche de parler des phénomènes de « la respiration, de la sanguification et de la chaleur animale : je re- « viendrai un jour sur ces objets. »

Bien qu'avant Lavoisier on connût déjà plusieurs corps neutres et surtout plusieurs corps acides du règne organique, il est le premier qui ait groupé ces corps en montrant qu'ils se distinguaient essentiellement par leur composition de tous les corps inorganiques, et

s'il n'a pas publié à part leur histoire en y rattachant des détails nombreux et intéressants sur les corps organisés, c'est la mort seule qui ne lui en a pas laissé le temps. Toutefois la chimie organique fut pour ainsi dire montrée par ses importants travaux; elle sembla une voie nouvelle à parcourir; presque tous les savants s'y engagèrent, et bientôt leurs succès brillants, leurs découvertes, dont le nombre augmente encore chaque jour, en firent sinon la plus importante, du moins la plus intéressante branche de la chimie générale.

Nous n'avons pas l'intention de suivre la chimie organique dans ses développements depuis son origine; cependant avant d'aborder le sujet de cette thèse nous essaierons de jeter un coup d'œil rapide sur ses progrès et de signaler les faits qui y ont le plus contribué.

Les corps qui furent les premiers connus en chimie organique furent les acides; leur solubilité dans l'eau, par suite leur propriété acide bien marquée, et enfin leur saturation par les bases les rendaient en effet les plus faciles à reconnaître; quelques-uns d'entre eux avaient été remarqués presque de temps immémorial, celui, par exemple, qui résulte de la distillation du bois ou de la fermentation des matières sucrées; un grand nombre d'autres furent découverts par Schel, qui vivait à la même époque que Lavoisier. Ce dernier, par comparaison avec les acides minéraux, qu'il appelait des acides à une base, considérait les acides organiques qu'il avait trouvés formés d'oxigène, d'hydrogène et de carbone, comme des acides à deux bases, les deux bases étant l'hydrogène et le carbone, qui s'acidifiaient par le principe essentiellement acidifiant, l'oxigène. Des corps neutres étaient également connus depuis longtemps. Dans plusieurs cas Lavoisier, qui avait déterminé leur composition et qui les avait vus formés d'oxigène, d'hydrogène et de carbone, les appelait des oxides à deux bases; ainsi il désigna par ce nom le sucre dans une théorie qu'il publia sur la fermentation alcoolique. Si dès le commencement on eût considéré que la chimie organique, présentant des acides et des corps neutres comme la chimie minérale, devait probablement, comme elle aussi, avoir des corps basiques, les chimistes n'auraient pas tardé à en découvrir; mais, chose étrange! il ne vint à qui que ce soit la pensée de faire cette comparaison. En 1804, Seguin, chimiste français, trouve dans l'opium une matière cristallisable dont il indique toutes les propriétés, même celle de ramener au bleu le papier de tournesol rougi, mais il ne voit pas que c'est une base; et ce n'est que douze ans après, c'est-à-dire en 1816, que Sertuerner enfin appelle la matière cristallisable de Seguin un alcali, une base organique. Dès que ce nom est prononcé, les chimistes en sentent toute la portée. A peine ils se sont mis à l'œuvre que déjà ils ont enrichi la chimie organique d'un nombre presque aussi considérable de corps basiques qu'elle comptait déjà de corps

neutres et de corps acides; et, pour le dire en passant, les auteurs de leur découverte méritèrent bien tout à la fois de la science et de l'humanité; de la science, en la dotant d'une série de corps qui lui manquait, et de l'humanité, en fournissant des ressources précieuses dans l'art de guérir.

Les corps acides, neutres et basiques, extraits des végétaux ou des animaux, sont très nombreux et augmentent encore chaque jour; cependant ce ne sont pas les seuls que comprend la chimie organique. Il faut y ranger aussi une foule de corps secondaires, pour ainsi dire, qui résultent soit de l'action de la chaleur ou d'autres agents sur les premiers, soit de leur réaction réciproque dans diverses circonstances. Le nombre de ces corps secondaires s'est surtout tellement accru dans ces dernières années que la chimie organique serait devenue d'une étude presque impraticable si la théorie n'avait pas le plus souvent créé des classifications, où la plupart de ces corps nouveaux vont se ranger au fur et à mesure qu'ils sont découverts.

Si maintenant on cherche à se rendre compte comment la chimie organique, qui, comme nous l'avons fait remarquer, a commencé seulement à la fin du siècle dernier, est aujourd'hui si avancée, on trouve que le moyen qui a permis à Lavoisier de la créer est encore celui surtout qui, de mieux en mieux employé, a déterminé ses heureux développements. Ce moyen c'est l'analyse élémentaire. Le procédé d'analyse que Lavoisier employait malgré les difficultés d'exécution qu'il présentait, lui a permis de trouver d'une manière assez exacte la composition de plusieurs matières organiques. Il consistait, comme on sait, à brûler dans un grand vase contenant de l'oxigène en excès la matière dont on voulait connaître la composition, et puis a déterminer la quantité d'eau et d'acide carbonique qui s'étaient formés. Ce procédé si difficile fut le seul connu jusqu'en 1807, que MM. Gay-Lussac et Thénard en indiquèrent un autre fondé toutefois sur le même principe, mais d'une exécution bien plus facile. Au lieu d'employer à l'état gazeux l'oxigène qui devait brûler la matière, ils le prenaient condensé dans un sel qui le cédât facilement; ce sel était du chlorate de potasse. Après l'avoir bien desséché, ils le mêlaient à la matière organique qu'ils voulaient analiser, et ils faisaient du tout une pâte qu'ils divisaient en petites boulettes. Ces petites boulettes bien séchées étaient introduites une à une dans un tube chauffé au rouge, où leur décomposition avait lieu. Les produits étaient ensuite convenablement recueillis, et leur quantité déterminée. Ce nouveau moyen d'analyse était infiniment plus maniable que celui de Lavoisier, mais il laissait encore beaucoup à désirer; M. Gay-Lussac ne tarda pas à lui faire subir des modifications importantes. Au chlorate de potasse, qui se décomposait brusquement et pouvait causer des explosions, il substitua le bi-oxide de

cuivre; cette substitution permit d'opérer dans un appareil plus simple que celui qui était employé quand on se servait de chlorate de potasse. Cet appareil, qu'on emploie encore aujourd'hui, consiste comme on sait, dans un tube de verre peu fusible, fermé par une de ses extrémités, et dont l'autre extrémité ouverte communique avec un tube à chlorure de calcium et un appareil à boules de M. Liebig, contenant une solution de potasse caustique. Le chlorure de calcium et la potasse caustique doivent retenir l'eau et l'acide carbonique produits par la combustion de la matière à analyser. On peut dire que c'est avec des appareils ainsi disposés que la plupart des analyses connues de matières organiques non azotées ont été faites; mais dans ces derniers temps, pour quelques cas particuliers, on a indiqué quelques modifications qui consistent ou a employer au lieu d'oxide de cuivre seul un mélange de cet oxide avec du chlorate de potasse, lorsque la matière oganique est difficile à brûler, ou à se servir de bi-sulfate de mercure au lieu d'oxide de cuivre, comme le recommande M. Persoz, ou enfin à changer avec M. Dumas la forme des vases où l'eau et l'acide carbonique doivent se condenser, et la nature des substances qui doivent les retenir. L'analyse des matières azotées a toujours présenté plus de difficultés que celle des corps non azotés; leur composition ne peut être déterminée que par deux opérations successives : dans la première on les analyse comme si elles ne contenaient pas d'azote; dans la seconde, on s'occupe uniquement de déterminer l'azote qu'elles contiennent. Cette seconde analyse se fait en brûlant la matière comme dans la première au moyen de l'oxide de cuivre, et en recueillant sur le mercure les gaz produits pour ensuite en séparer l'azote, et déterminer directement sa quantité. Nous n'avons pas besoin de dire qu'il faut d'abord au moyen d'une bonne pompe avoir soutiré tout l'air de l'appareil. Ce moyen de déterminer l'azote dans les matières qui en contiennent paraît si simple et si direct qu'il semble que, quelque petite qu'en soit la quantité, il ne saurait échapper; cependant on est porté à lui refuser l'exactitude qu'il paraît avoir lorsqu'on considère que tandis que l'analyse organique n'a pas présenté d'azote à des chimistes habiles dans la composition de beaucoup de charbons de terre, toutes les usines qui distillent ces sortes de matières retirent des produits de leur distillation une quantité notable de produits ammoniacaux.

Quoi qu'il en soit, on ne peut méconnaître que la chimie organique a reçu la plus heureuse influence de l'analyse élémentaire, et cette influence sera appréciée, surtout si on examine tous les éléments de progrès qui ont découlé de la connaissance de la composition des corps organiques. En effet, c'est parceque les éléments des corps organiques étaient connus que les chimistes, en les rangeant diversement entre eux, ont été conduits a représenter

leur composition par des formules rationnelles ; et si cette manière de représenter les corps exprime quelquefois autre chose que la vérité, il faut convenir aussi que le plus souvent elle semble s'accorder avec les faits, et que presque toujours les formules rationnelles amènent des considérations théoriques du plus heureux résultat.

C'est encore par l'analyse élémentaire qu'il a été permis de suivre les changements qu'éprouvent par l'action modérée de la chaleur les substances organiques, et de saisir les nuances, souvent peu différentes, qui distinguent les produits secondaires qui se forment dans cette circonstance.

Enfin si nous voulions insister encore sur les avantages que la chimie organique a retirés de l'analyse élémentaire, il faudrait y rapporter toutes ces brillantes théories que chaque jour voit s'élever, et qui, bien qu'elles ne reconnaissent pas toujours des faits suffisamment nombreux pour base, n'en ont pas moins le mérite de plaire toujours à l'esprit et de déterminer souvent de nouvelles recherches, et par suite de nouvelles découvertes.

Parmi les corps que comprend la chimie organique, il en est de l'étude desquels on s'est occupé avec une sorte de prédilection, et dont l'histoire, par suite des nombreux travaux dont ils ont été l'objet, est on peut dire aussi avancée que celle des corps inorganiques les mieux connus. De ce nombre est l'alcool dont nous entreprenons, comme sujet de thèse, de faire la monographie. Nous diviserons notre travail en trois parties : dans la première nous ferons connaître les principales propriétés de l'alcool et sa composition ; dans la seconde nous parlerons de son extraction, et enfin dans la troisième nous signalerons ses usages, soit dans les arts ou le laboratoire du chimiste, soit dans la médecine.

I.

§ Ier. — L'alcool est un corps dont la découverte remonte au commencement du quatorzième siècle ; elle est attribuée à Arnaud de Villeneuve, médecin célèbre qui vivait à Montpellier en 1300. Il l'obtint en distillant du vin. Plus tard, comme nous le dirons, on le retira aussi de toutes les liqueurs sucrées qui avaient subi la fermentation alcoolique. Mais par la distillation directe du vin ou d'autres liqueurs fermentées on n'obtient pas de l'alcool pur ; il contient une quantité d'eau variable suivant la température à laquelle la distillation à eu lieu et suivant sa durée. Il n'y a que peu de temps qu'on est parvenu à obtenir de l'alcool privé entièrement d'eau : pour cela plusieurs moyens peuvent être employés ; on peut distiller de l'alcool sur son poids de chaux caustique avec laquelle on l'a laissé préalablement en contact pendant vingt-quatre heures ; au lieu de chaux caustique, qui ne donne pas tout le produit possible et qui peut agir sur l'alcool de manière à le décomposer en partie, on peut employer

du chlorure de calcium ou de l'acétate de potasse bien secs. Dans tous les cas il faut opérer la distillation à une douce chaleur et cohober, s'il est nécessaire, sur une nouvelle portion de chaux vive ou de sel bien sec. Un autre procédé beaucoup plus avantageux a été indiqué il y a quelques années par M. Soubeiran (1) ; il consiste à laisser pendant vingt-quatre heures de l'alcool avec 100 grammes de carbonate de potasse bien desséché par litre, et puis à distiller au bain-marie. Le produit obtenu est déjà beaucoup plus concentré que l'alcool qui avait été employé ; il est mis avec 500 grammes de chaux vive par litre, et après quelques jours on obtient en distillant avec ménagement de l'alcool anhydre. Au lieu de distiller une seule fois avec 500 grammes de chaux vive par litre l'alcool déjà concentré par le carbonate de potasse, on peut lui faire subir deux distillations, la première avec du chlorure de calcium, qui fait éprouver à l'alcool une nouvelle concentration ; puis la seconde avec 250 grammes de chaux vive seulement par litre. A une époque où la chimie réclame souvent l'emploi de l'alcool pur dans des expériences, il est heureux qu'on puisse facilement le préparer en grande quantité par le moyen précédent.

§ II. — L'alcool pur, par quelque procédé qu'on l'ait obtenu, est liquide, incolore, très fluide, d'une odeur agréab'e bien connue ; sa saveur est chaude et pénétrante, sa densité a la température de 15° + 0 est de 0,7947.

Il est très volatil ; soumis à l'action de la chaleur, il bout à 78° 4 sous la pression de 0,76 de mercure. Son point d'ébullition avance singulièrement, comme pour les autres liquides, si pendant qu'on le chauffe on y introduit des matières étrangères insolubles.

Bostbeck, membre de la Société royale de Londres, a vu qu'un alcool dont la densité était de 0,848, et qui dans un matras de verre bouillait à 182° du thermomètre de Fareinheit, était avancé de 14° dans son point d'ébullition par l'introduction de copeaux de cèdre et de 30° à 40° par de la limaille de cuivre. L'alcool peut être distillé sans altération ; sa vapeur, qui occupe un volume 488,3 fois plus considérable que le volume du liquide à l'ébullition, a sa densité exprimée par 1,6133 d'après M. Gay-Lussac. Si au lieu de chauffer librement l'alcool on fait passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine rougi, il est décomposé en donnant naissance à tous les produits que donnent, quand elle se décomposent par le feu, les matières organiques non azotées.

L'alcool pur n'a jamais été congelé, mais de l'alcool à 33° de l'aréomètre de Baumé, et à plus forte raison de l'alcool plus aqueux, a pu être solidifié par le froid produit au moyen de l'acide sulfureux dans une boule de thermomètre. Vauquelin, ayant soumis comparative-

---

(1) *Journal de Pharmacie*, 1er janvier 1839.

ment de l'alcool et de l'éther aux froids les plus intenses qu'il pût produire, a vu que tandis que l'éther se solidifiait à 35° au dessous de o l'alcool au contraire restait liquide. Il déduisit de cette expérience, à l'époque où il l'a fit, cette conséquence que l'alcool et l'éther devaient être des corps très différents. L'alcool, soumis même au froid produit au moyen de l'alcide carbonique solide de M. Thilorier, est resté liquide. Ce fait montre que c'est avec raison qu'on le préfère à tous les autres liquides pour la construction des thermomètres destinés à indiquer des températures basses.

L'alcool a été analysé par plusieurs chimistes; M. Théodore de Saussure a le premier déterminé sa composition en le décomposant sous l'influence de la chaleur; un peu plus tard M. Gay-Lussac l'analysa par l'oxide de cuivre, et détermina son poids atomique en prenant la densité de sa vapeur; et enfin les analyses précédentes furent depuis confirmées par MM. Dumas et Polydore Boullay.

L'alcool est formé en centièmes de

Carbone	52, 67
Hydrogène	12, 90
Oxigène	34, 43
	100

Ce qui correspond en atomes à $C^8 H^{12} O^2$, qu'en d'autres termes on peut représenter par

$$\underset{\text{Hydrogene bi-carbonné.}}{C^8\ H^8} \qquad \underset{\text{Eau.}}{H^4\ O^2}$$

comme M. Gay-Lussac a été conduit à l'admettre en considérant que la densité de la vapeur d'alcool prise par expérience était sensiblement égale à la somme des densités de l'hydrogène bi-carboné et de la vapeur d'eau.

Ici se rattache une remarque importante que nous nous empressons de signaler; c'est que l'alcool est le premier corps dont la composition ait été représentée par une formule rationnelle, méthode qui a déterminé tant et de si beaux résultats dans la chimie organique.

§ III. — L'alcool se mêle à l'eau en toute proportion ; le mélange est toujours accompagné d'élévation de température et d'un trouble qui disparaît bientôt; il se manifeste en outre une diminution de volume sensible. Le mélange qui se contracte le plus est celui qui est formé par un équivalent d'alcool et 6 équivalents d'eau , ou en centièmes par 54 alcool et 46 d'eau.

L'addition de l'eau à l'alcool retarde le point d'ébullition de ce dernier; cependant M. Liebig a remarqué (1) que jusqu'à une cer-

(1) *Chimie organique*, 1840.

taine limite un mélange d'eau et d'alcool jouit de la propriété de bouillir à une température plus basse que l'alcool pur. Ainsi de l'alcool à 99 ou 96 centièmes bout au-dessous de 78,4; l'alcool à 94 centièmes bout à 78,4 comme l'alcool pur, et ce n'est que quand la proportion d'eau est plus considérable que le point d'ébullition s'élève.

Si on distille un mélange d'alcool et d'eau, l'alcool qui est plus volatil distille le premier, mais il n'est pas parfaitement pur; il entraîne toujours avec lui de l'eau dont on ne peut pas le priver complètement par des distillations quelque réitérées qu'elles soient. L'alcool, s'il est pur, est sans réaction sur le papier de tournesol. Abandonné à l'air, il en attire l'humidité et s'affaiblit : comme l'eau, il a aussi la propriété de dissoudre les éléments de l'air, et dans d'autres proportions que celles qui le constituent. Ainsi il dissout 2 centièmes de son volume d'oxigène et 16 centièmes d'azote. C'est à cette quantité de gaz plus considérable que celle que l'eau peut admettre en dissolution qu'il faut attribuer le trouble qui se produit constamment quand on mélange de l'eau et de l'alcool. L'air peut en outre exercer sur l'alcool une altération, mais qui se produit lentement; il lui donne de l'oxigène, qui le rend acide en produisant une certaine quantité d'acide acétique. Toutefois ce genre d'altération n'a pas lieu si l'alcool ne renferme pas de matières organiques; mais il est difficile que l'alcool pur abandonné à l'air, n'en reçoive pas de cet agent, qui en charrie constamment. Des matières fermentescibles, telles que de la levure de bière, du jus de pommes de terre, etc., favorisent singulièrement l'action de l'air sur l'alcool, et peuvent déterminer en peu de temps sa presque complète transformation en acide acétique : tout le monde sait que c'est sur cette propriété qu'est fondé un procédé usité en Allemagne pour faire du vinaigre avec de l'alcool étendu d'eau.

A une température rouge l'air détermine l'inflammation de l'alcool, qui brûle alors sans résidu, s'il est pur, avec une flamme bleue peu éclairante; les produits de sa combustion sont de l'eau et de l'acide carbonique.

Lorsqu'on verse une petite quantité d'alcool concentré sur du noir de platine, ce dernier s'échauffe jusqu'à l'incandescence, et peut enflammer l'alcool. Dans cette expérience remarquable, qui a été observée d'abord par Davy et étudiée plus tard avec soin par Dœbereiner et Liebig, l'oxigène de l'air est absorbé par l'alcool, et, outre qu'il se dégage de la vapeur d'eau et de l'acide acétique, il se forme un corps particulier neutre qui a été nommé acétal. Ce corps, qui semblait avoir une composition tout à fait exceptionnelle, a pu être rapproché de l'éther acétique, comme nous le verrons plus loin en l'envisageant sous le point de vue de la constitution que M. Liebig a supposée aux éthers.

Les mêmes phénomènes que plus haut se produisent si au lieu de noir de platine on emploie du platine en éponge, mais il faut que la température de cette substance soit d'abord un peu élevée. Cette réaction du noir et de l'éponge de platine, qui déterminent par leur présence l'altération de l'alcool, a été retrouvée dans ces derniers temps dans une foule d'autres circonstances; elle est restée longtemps comme un fait inexpliqué, mais aujourd'hui qu'on sait que les corps poreux ont la propriété de condenser les gaz et de favoriser leur réaction, soit entre eux, soit sur d'autres corps et par l'état particulier sous lequel ils s'y trouvent, et aussi par l'élévation de température qui résulte de leur condensation, ces phénomènes ont reçu une explication satisfaisante.

Le platine exerce encore, dans une autre circonstance, sur l'alcool une réaction curieuse; si on fait brûler de l'alcool au moyen d'une mèche autour de laquelle on a tourné en spirale un fil de platine, et qu'on vienne après quelque temps à éteindre subitement la flamme, l'extrémité du fil de platine reste rouge. Dans cette expérience, qu'on a appelée lampe sans flamme, on a vu qu'il se produisait un acide volatil d'odeur forte, piquante, qui a reçu le nom d'acide lampique. Cet acide particulier a pu être produit depuis dans d'autres cas, et mieux étudié il a été nommé par M. Liebig acide aldéhydique.

Toutes les réactions précédentes que l'alcool éprouve au contact de l'air doivent être rapportées à l'oxigène que ce dernier contient; elles apparaîtraient par conséquent à bien plus forte raison si l'alcool était soumis dans les mêmes circonstances à l'action de l'oxigène seul.

Des corps simples non métalliques un petit nombre seulement présente avec l'alcool des phénomènes dignes d'être rapportés : ce sont le phosphore, le soufre, l'iode et le chlore.

L'alcool mis en contact avec du phosphore en dissout un deux cent quarantième de son poids; malgré cette quantité très faible, la dissolution présente des propriétés remarquables ; si on la chauffe dans l'obscurité il apparaît à sa surface une longue flamme de nature phosphorescente. Cette propriété de la dissolution alcoolique de phosphore avait été vue il y a longtemps par Brugnatelli, qui la rapporte dans les termes suivants (1) : « L'alcool, en dissolvant le phosphore a perdu son « odeur pour prendre celle de ce dernier; la solution, qui est limpide, étant versée dans une carafe, l'air de la carafe n'est pas devenu « lumineux, mais si la carafe contenant une certaine quantité d'eau « je venais à y verser de l'alcool phosphoré, il sortait du liquide une « lumière brillante et qui serpentait avec un rapide fourmillement à « la surface ; par l'agitation du liquide l'air de la carafe pouvait pré-

(1) *Annales de Chimie et de Phys.*, XXIV, page 71.

« senter à plusieurs reprises les mêmes phénomènes de lumière.
« L'introduction dans la carafe d'une barbe de plume imprégnée
« d'alcool phosphoré non seulement rendait l'atmosphère intérieure
« lumineuse, mais encore en faisait sortir une longue flamme. »

Le soufre se dissout également en petite quantité dans l'alcool ; ce dernier, qui en prend un deux centième à froid, en dissout un peu plus à chaud, qu'il laisse déposer en partie par le refroidissement sous la forme de petits cristaux solides transparents.

L'alcool au contact de l'iode se colore fortement ; il en dissout une quantité assez considérable. La dissolution saturée a une couleur très foncée ; elle se trouble si on y mêle de l'eau, parcequ'une grande quantité d'iode se précipite ; abandonnée à elle-même elle s'altère au bout d'un certain temps. L'hydrogène d'une certaine quantité d'eau décomposée forme avec l'iode de l'acide hydriodique, qui plus tard peut former avec de l'alcool de l'éther hydriodique, et l'oxigène se dégage.

Le chlore a sur l'alcool une action bien plus remarquable que les corps précédents. Vogel le premier a vu que si on soumet de l'alcool à un courant de chlore il s'en sature d'abord et que quand il ne peut plus en prendre il apparaît des phénomènes très curieux : si la liqueur saturée est soumise à la lumière solaire, pendant qu'on continue à faire passer du chlore il y a inflammation à l'arrivée de chaque bulle de gaz, et il se produit des soubresauts qui peuvent aller jusqu'à briser le vase où la réaction se produit. A la lumière diffuse, au contraire, il n'y a aucune action violente ; on peut même à volonté, en couvrant et découvrant successivement le ballon où le chlore arrive pour l'exposer au soleil ou l'en garantir, produire l'inflammation ou la faire cesser.

De la liqueur saturée de chlore Vogel a retiré un corps liquide, incolore, d'odeur agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, brûlant avec une flamme émeraude. Ce corps il l'a appelé éther muriatique pesant. Ce produit signalé par Vogel ne paraît pas différer d'un autre appelé huile chloralcoolique ou plus improprement éther chloré ou chlorique, que MM. Berthollet et Thénard ont vu se former également par l'action du chlore sur l'alcool, et qui avait été même aperçu longtemps avant eux par Schel lorsqu'il faisait réagir de diverses manières l'acide chlorydrique et l'oxide de manganèse sur l'alcool. Bien que ce corps ait été étudié à plusieurs reprises par un grand nombre de chimistes habiles, son histoire n'a pas atteint le degré de précision qu'on désirerait.

En étudiant aussi l'action du chlore sur l'alcool M. Liebig a vu qu'il se produisait un corps différent de l'éther pesant de Vogel auquel il a donné le nom de chloral, nom qu'il a formé, comme on le voit, de ceux des corps qui lui ont donné naissance. Ce corps a sur-

tout été étudié par M. Dumas. Il a une odeur pénétrante et provoque le larmoiement; il ne donne pas directement les réactions de l'acide chlorhydrique par le nitrate d'argent ni les autres réactifs; si on y mêle quelques gouttes d'eau, il se prend en une masse cristalline, qui est du chloral hydraté.

Le chloral, quand il n'est pas pur et qu'il contient un peu d'eau, se trouble après quelque temps, et se transforme en une matière blanche que M. Liebig a appelée chloral insoluble.

Sa composition d'après M. Dumas est représentée par

$$C^8 \; {}^2 C^6 O^2.$$

Quand il est hydraté les alcalis de la première section le transforment en chloroforme, corps que nous verrons plus tard se produire dans d'autres circonstances, et en acide formique; mais, sous l'influence des mêmes agents et en présence de l'eau, le chloroforme lui-même peut se décomposer en acide chlorydrique et en acide formique, d'où il suit que ces deux derniers corps sont dans cette circonstance le résultat final de la décomposition du choral. Ces différentes réactions peuvent se représenter par les formules suivantes :

$$\underset{\text{Chloral hydraté.}}{C^8 H^2 Cl^6 O^2 + H^2O} = \underset{\text{Acide formique.}}{C^4 H^2 O^3} + \underset{\text{Chloroforme.}}{C^4 H^2 Cl^6}$$

$$\underset{\text{Chloroforme.}}{C^4 H^2 Cl^6} + \underset{\text{Eau}}{H^6 O^3} = \underset{\text{Acide formique.}}{C^4 H^2 O^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{Cl^6 H^6}$$

L'action des métaux sur l'alcool a été peu étudiée; il n'y a guère que celle du potassium qui ait été observée. M. Liebig a vu que ce métal si avide d'oxigène donne lieu à un dégagement d'hydrogène tandis qu'il se forme bientôt dans la liqueur un composé cristallin qui se dépose : ce composé cristallin pour M. Liebig résulterait de la combinaison de la potasse qui se serait formée avec de l'alcool qui aurait perdu une partie de son eau, de manière à être ramené à l'état d'éther. L'opinion de ce savant chimiste sur la nature de ce composé n'est pas purement théorique, elle lui a été suggérée par la raison que ce composé, mis en contact avec de l'eau, se transforme en potasse caustique et en alcool, et aussi par une observation faite longtemps avant lui, que si on distille de l'éther sur de la potasse, de la chaux ou d'autres alcalis caustiques, les dernières portions de ce liquide ne peuvent pas être facilement séparées, retenues qu'elles sont probablement par les oxides alcalins comme dans une sorte de combinaison. M. Liebig, comme nous le verrons plus tard, a cru trouver dans cette réaction du potassium sur l'alcool une preuve solide en faveur de la théorie qu'il a émise sur la constitution des éthers.

Priestley et Martinus Van Marum (1) ont soumis la vapeur d'alcool dans un tube de porcelaine rouge de feu à l'action d'un grand nombre de métaux, et ils ont vu que la plupart d'entre eux se couvraient d'une couche brune, et prenaient des propriétés nouvelles, tandis que l'alcool était décomposé. Cette observation, à l'époque où ces chimistes la firent, leur présenta beaucoup d'intérêt, et ils pensèrent que la décomposition au moyen des métaux pouvait être pour l'alcool au moins un moyen d'analyse élémentaire beaucoup plus facile que l'appareil à combustion de Lavoisier, qui peu de temps avant avait fait explosion devant l'Académie.

§ IV. De tous les corps qu'on a fait réagir sur l'alcool aucuns, sans contredit, n'ont été mieux étudiés que les acides : à toutes les époques les chimistes les plus habiles s'en sont occupés, non seulement à cause des produits importants qui en résultent, mais encore parcequ'ils ont espéré que cette étude les conduirait plus qu'aucune autre à déterminer la nature et la constitution de l'alcool.

Suivant leur action sur l'alcool, la plupart des acides peuvent être divisés en trois classes. La première contient les acides sulfurique, phosphorique, arsenique, fluoborique, etc. ; dans la seconde sont rangés presque tous les hydracides, tels que l'acide chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique, etc. ; et la troisième enfin comprend les acides nitrique, acétique, benzoïque, cyanique et la plupart des acides végétaux. Les produits principaux qui résultent de ces trois classes d'acides sur l'alcool ont reçu le nom d'éthers. D'abord on ne connaissait qu'un très petit nombre d'éthers, mais depuis quelque temps il s'est considérablement accru. Aujourd'hui on les divise en trois classes, comme les acides qui ont servi à les produire ; chacune de ces classes se distingue par la composition des éthers qu'elle comprend. Ce serait sortir de notre sujet que de faire l'histoire complète de ces corps, cependant nous ne pouvons nous dispenser d'entrer sur leur formation et sur leur nature dans quelques détails qui nous seront nécessaires pour établir quelle est la constitution chimique de l'acool. Mais auparavant examinons la manière dont se comportent isolement avec l'alcool quelques acides, et surtout l'acide sulfurique.

Quand on mêle de l'acide sulfurique concentré et de l'alcool il y a élévation de température, et suivant les proportions du mélange on obtient des résultats différents. Si on chauffe, par exemple, quatre parties d'acide sulfurique à 66° et une partie d'alcool du commerce, la liqueur ne tarde pas à noircir et il se dégage abondamment un gaz insoluble dans l'eau, pouvant brûler avec une flamme très éclairante, qui est de l'hydrogène bi-carboné. Ce gaz est toujours accompagné

(1) *Annales de Chimie et de Phys.* xxx, page 322.

d'un peu d'acide sulfureux et de matières huileuses, qu'on voit se condenser facilement si on reçoit les gaz dans l'eau. Dans cette expérience, connue depuis longtemps, la réaction de l'acide sulfurique a été comparée à celle qu'il exerce sur la plupart des matières organiques non azotées, et qui résulte de l'affinité puissante de cet acide pour l'eau : mais si on fait chauffer l'alcool avec une quantité moindre d'acide sulfurique, des résultats tout différents apparaissent. Introduit-on en effet dans une cornue partie égale de l'un et de l'autre, mélangée peu à peu préalablement, et vient-on à distiller, on remarque que le liquide arrive à l'ébullition sans s'être coloré sensiblement, et qu'il passe dans le récipient un produit incolore d'odeur particulière formé en grande partie d'éther et d'un peu d'eau et d'alcool. La nature du produit distillé ne change pas jusqu'à ce que, la quantité d'acide sulfurique ayant augmenté dans la cornue comparativement à celle de l'alcool, la proportion de ces deux liquides est devenue la même que celle du cas précédent. Alors on voit apparaître les phénomènes que nous avons signalés plus haut, savoir : coloration de la liqueur et dégagement de gaz hydrogène carboné, de gaz acide sulfureux et de produits oléagineux d'odeur désagréable. Il résulte de ce qui précède que si en distillant un mélange d'alcool et d'acide sulfurique on a en vue d'obtenir de l'éther, il faut éviter de pousser trop loin l'opération ; elle doit être arrêtée quand la liqueur noircit, et quand on voit se former à la surface du liquide des vapeurs blanches qui sont dues à de l'acide sulfureux.

L'éther qui a passé alors dans le récipient ne contient qu'un peu d'eau et d'alcool, et peut-être un peu d'acide sulfureux dont il est facile de le séparer ; pour cela on le lave avec une solution légère de potasse caustique ou avec un lait de chaux, et puis on le distille à une douce chaleur sur du chlorure de calcium ou de la chaux vive après les avoir laissés plusieurs jours en contact.

La préparation de l'éther a été modifiée plusieurs fois, à mesure que l'observation chimique a éclairé et sur la nature de ce produit, et surtout sur les phénomènes qui accompagnent sa formation. Ainsi, M. Boullay le premier, ayant vu que c'était lorsque le mélange était placé dans les limites de température entre 130° et 150° qu'il se produisait le plus d'éther, et aussi que l'acide sulfurique pouvait éthérifier une plus grande quantité d'alcool que celle qu'on y avait primitivement mélangé, indiqua de faire arriver dans la cornue où le liquide était en ébullition une petite quantité d'alcool au moyen d'un tube en S, ou d'un siphon dont la branche la plus longue était effilée à son extrémité, de manière que le niveau du liquide bouillant restât toujours le même et que par suite les proportions d'alcool et d'acide mélangés ne variant pas, les conditions les plus propres à la formation de l'éther soient maintenues. Plus tard Mitscher-

lich, reprenant l'observation de M. Boullay, annonça que l'acide sulfurique pouvait jouir indéfiniment de la propriété de transformer l'alcool en éther à la température de 140°; et il conseilla, pour préparer l'éther, de faire arriver dans un mélange d'alcool et d'acide bouillant à 140° un filet d'alcool, qui remplaçât constamment celui qui se transformait en eau et en éther. Cette modification de Mitscherlich ne diffère à vrai dire en rien de celle indiquée longtemps auparavant par M. Boullay; mais le savant chimiste de Berlin a su donner au procédé qu'il indiquait un caractère neuf en le rattachant à des vues théoriques sur la formation de l'éther.

Voyons maintenant comment l'alcool se transforme en éther sous l'influence de l'acide sulfurique; mais pour suivre plus facilement ce que nous avons à dire, établissons d'abord quelle est comparativement la composition de l'éther et de l'alcool.

L'éther qui a été analysé plusieurs fois est considéré comme formé sur cent parties.

De	65,3 carbone, ou en d'autres termes de	8 at. de carbone;
	13,3 hydrogène,	10 at. d'hydrogène;
	21,4 oxigène,	1 at. d'oxigène.
	100	

Si on cherche à représenter la composition de l'éther par une formule rationnelle analogue à celle de l'alcool, on voit que ces deux corps ne diffèrent entre eux que par les éléments d'un équivalent d'eau.

Alcool	$C^8 H^8$ Hydrogène bi-carbonné.	+	$H^4 O^2$ 2 équiv. d'eau.
Ether	$C^8 H^8$ Hydrogène bi-carbonné.	+	$H^2 O$ 1 équiv. d'eau.

Avant qu'on ait été sur la voie de la composition de l'éther et de l'alcool, les opinions des chimistes sur l'éthérification étaient purement imaginaires et conformes aux idées qu'ils se faisaient de ces corps. Sans vouloir rappeler les théories anciennes sur cette question, nous rappellerons celle de Gœttling, qui est imprimée dans l'*Almanach des chimistes*, et qui se trouve reproduite dans les *Annales de Chimie* (1). Ce chimiste considérait l'alcool comme composé de la base de la lumière, d'hydrogène et d'acide incomplet. L'acide sulfurique, pour le transformer en éther, cédait de l'oxigène à l'hydrogène de l'alcool pour former de l'eau, et une autre partie de l'oxigène de l'acide sulfurique complétait l'oxigénation de l'acide végétal, qui avec la base de la lumière constituait alors l'éther. Peu de temps après cette théorie de Goettling, Fourcroy et Vauquelin firent touchant

(1) *Annales de Chimie*. XXIII, page 81.

l'éthérification un grand nombre d'expériences dont ils tirèrent les conclusions suivantes. (1) « L'éther n'est pas dû à l'action de l'acide « sulfurique sur l'alcool; mais l'acide sulfurique retient l'alcool à « une température bien supérieure à son point d'ébullition, et il se « produit dans les éléments de ce dernier une réaction qui donne « naissance à de l'eau et de l'éther. L'opération de l'éthérification « présente deux temps; dans le premier il distille de l'éther et de « l'eau, dans le second de l'huile douce, de l'acide acétique et de « l'eau. Tant que l'éther se produit, l'acide sulfurique reste intact; « mais s'il se décompose c'est alors que la formation de l'huile douce « de vin a lieu. On évite la formation de l'huile douce en maintenant « le mélange à une température constante de 75° à 78° Réaumur « (93° 7 cent. à 97, 5) par un filet d'alcool. Enfin l'alcool diffère de « l'éther parcequ'il contient plus de carbonne, moins d'hydrogène et « d'oxigène, et l'huile douce est à l'éther ce que l'alcool est à ce « dernier. »

Fabroni, dans un long travail que nous aurons plus loin occasion de citer encore, sans énoncer une nouvelle manière de voir sur l'éthérification, met en doute celle de Fourcroy et de Vauquelin, qui consiste à regarder l'éther comme une modification, ou pour me servir de son expression, comme une subtilisation de l'alcool, et pour cela il se fonde sur ce que d'autres corps que l'alcool peuvent donner de l'éther. Ainsi, suivant lui, quand on distille de l'acide acétique et de l'acide benzoïque il se forme des produits éthérés très suaves.

Cette observation de Fabroni, de même qu'une théorie en quelque sorte mystérieuse émise à peu près à la même époque par Brugnatelli (2), et des expériences de Laudet de Bordeaux, d'où il résultait pour ce chimiste qu'on ne pouvait pas obtenir d'éther en distillant de l'acide sulfurique et de l'alcool, mais seulement si on y ajoutait de l'oxide de manganèse, montrent que la question de l'éthérification n'était encore guère avancée; mais elle va être l'objet d'une remarque qui fut d'abord mal interprétée, mais qui une fois bien comprise amena promptement sa solution.

La même année que Laudet de Bordeaux publiait ses observations, un célèbre chimiste de Nantes, Dabit, trouve insuffisante la théorie de Fourcroy et de Vauquelin, qu'il cherche à combattre par des raisonnements et par des expériences. Son opinion à lui c'est que pour transformer l'alcool en éther il faut de l'oxigène qui forme de l'eau avec une portion de l'hydrogène de l'alcool : l'acide sulfurique employé en fait les frais. En perdant de l'oxigène cet acide ne se trans-

(1) *Annales de Chimie*, XXIII, page 204.
(2) Brugnatelli disait que la formation des éthers consistaient dans la thermoxigénation de l'alcool avec un gaz acide. *Annales de Chim. et de Phys.*

forme pas en acide sulfureux, mais en un acide intermédiaire entre l'acide sulfureux et sulfurique. De longues recherches et des expériences multipliées n'ont pas pu l'éclairer davantage sur la nature véritable de cet acide particulier, qu'il est cependant parvenu à combiner aux bases. Lorsque pendant la distillation le liquide noircit et donne du charbon qui se dépose, Dabit pense que ce charbon vient d'un peu d'éther décomposé; car, suivant lui, on en obtient dans ce cas-là sensiblement moins. Enfin il croit que l'éther est de l'alcool moins de l'hydrogène, et que l'huile douce est de l'éther moins de l'hydrogène.

Le point le plus important du mémoire de Dabit c'est d'avoir signalé la présence d'un acide particulier, bien qu'il n'ait pas pu l'obtenir Disons tout de suite que cet acide, qui fut isolé ou étudié depuis par Doebereiner, Sertuerner, Vogel, Gay-Lussac, Hennel, Dumas, Liebig, etc., et considéré d'abord comme un acide analogue à l'acide hyposulfurique dont il différait cependant par une combinaison constante avec une huile éthérée, a permis dans ces derniers temps, quand il fut mieux connu dans sa composition et dans ses propriétés, d'établir la véritable théorie de l'éthérification.

M. Boullay, dans une thèse d'un très haut mérite qu'il présenta à l'École de pharmacie de Paris, non seulement apporta un grand perfectionnement dans la préparation de l'éther sulfurique, mais il fit faire un nouveau pas à la théorie de sa formation en établissant par expérience que le carbone qui se dépose dans la distillation et qui détermine la coloration des liqueurs n'est pas nécessaire à l'éthérification, non plus que l'huile douce de vin qu'on voit souvent apparaître vers la fin de l'opération, et que ces corps, de même que l'acide sulfureux, ne dépendent que de l'élévation de température qui se manifeste à mesure que l'alcool et l'acide sulfurique changent de proportion, et enfin qu'on n'obtient que de l'éther si les proportions premières de ces deux liquides sont maintenues constantes. Pour M. Boullay l'alcool, pour se transformer en éther, perd de l'oxigène et de l'hydrogène dans les proportions pour former de l'eau : d'où il suit que l'éther ne diffère de l'alcool, quant à sa composition, que par les éléments d'une certaine quantité d'eau.

Quelque temps après Doebereiner croit, d'après de nouvelles expériences, que l'éther résulte de la combinaison à l'état naissant de l'hydrogène carboné qu'on voit se produire par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool avec de l'alcool non décomposé, et que l'acide vinosulfurique qu'il a reconnu se produire pendant la formation de l'éther est, lui, une combinaison du même hydrogène carboné avec de l'acide sulfurique ; combinaison qui par la chaleur est susceptible de se décomposer en acide sulfureux, en eau et en charbon.

Mais toutes ces opinions différentes sur la formation de l'éther ne

détruisent pas que ce corps ne diffère de l'alcool que par les éléments d'une certaine quantité d'eau, comme l'avaient établi Fourcroy et Vauquelin, comme l'a répété M Boullay, et comme viennent le confirmer de nouveau Théodore de Saussure, par les analyses comparatives qu'il fit de l'alcool et de l'éther, et M. Gay-Lussac, en montrant que la densité de vapeur de ces deux corps prise par expérience est égale à la somme des densités de l'hydrogène bicarboné et de la vapeur d'eau en proportions différentes.

Les choses en étaient là quand MM. Dumas et Polydore Boullay, dans une suite d'importants mémoires sur les éthers, avancèrent beaucoup l'histoire chimique de ces corps. Dans leur premier mémoire, après avoir analysé le sulfovinate de baryte, ils pensent, comme MM. Gay-Lussac et Vogel avant eux, que l'acide sulfovinique n'est autre chose que de l'acide hyposulfurique combiné avec une matière organique, et ils lui donnent la composition suivante :

$$S^2 O^5 + 2(C^4 H^3) = \text{acide sulfovinique.}$$

Dans un second mémoire, publié la même année que le précédent, ils démontrent qu'indépendamment du premier genre d'éthers établi déjà par M. Boullay père, et ceux du deuxième genre connu depuis longtemps, on peut en admettre un troisième genre qui comprendrait des éthers qu'ils considèrent comme formés d'éther sulfurique ou du premier genre et de l'acide qui a servi à les préparer. Pour la préparation de plusieurs des éthers dont MM. Dumas et P. Boullay font leur troisième genre, on avait reconnu depuis longtemps l'emploi avantageux d'un peu d'acide sulfurique. Ces chimistes font connaître le rôle que suivant eux cet acide remplit dans ce cas-là, et enfin ils terminent ce second mémoire par exposer sur la constitution des éthers une théorie ingénieuse que nous aurons l'occasion de citer un peu plus loin.

Après ces mémoires viennent les travaux de Hennel, qui, reprenant l'analyse de l'acide sulfovinique déjà faite avant lui, trouve que cet acide peut être représenté dans sa composition par de l'acide sulfurique et de l'alcool dans la proportion suivante :

$$\underset{\text{2 éq. d'acide sulf.}}{2\,SO^3} + \underset{\text{1 éq. d'alcool.}}{C^8\,H^8\,H^4\,O^2}$$

Il reconnaît aussi le premier que l'éther ne prend naissance que par la destruction de cet acide. Plus tard Sérullas crut que l'acide sulfovinique, au lieu d'être représenté dans sa composition par du bi-sulfate d'alcool, devait plutôt l'être par du bi-sulfate d'éther; il était persuadé du reste, comme Hennel, que l'éther ne se produisait que par la décomposition de l'acide sulfovinique. Enfin M. Liebig confirma par de nouvelles analyses la composition que Serullas avait donnée à l'acide sulfovinique, et contribua par l'étude attentive des

propriétés de ce composé à établir la théorie admise aujourd'hui généralement sur l'éthérification.

Dans cette théorie l'alcool et l'acide sulfurique forment dès leur mélange, et surtout si on chauffe une combinaison acide particulière qui avait été vue par Dabit, qui depuis avait été prise pour de l'acide hyposulfurique modifié, et qui dans ces derniers temps a été nommé acide vinosulfurique, et enfin acide sulfovinique; cet acide peut-être facilement obtenu en faisant arriver de la vapeur d'éther dans de l'acide sulfurique hydraté, ou bien en décomposant le sel soluble qu'il forme avec la baryte par l'acide sulfurique; soumis à l'action de la chaleur, il se décompose à une température de 120° à 160° en éther, en eau et en acide sulfurique; si au lieu d'en opérer la décomposition au dessous de 160° on le soumet à une température supérieure, il donne des produits tout différents, tels que du charbon, de l'acide sulfureux et de l'huile douce de vin, que l'analyse élémentaire a montré contenir dans sa composition les éléments de l'acide sulfurique.

On a lieu de croire d'après cela que dans la préparation de l'éther ce produit se forme par la décomposition de l'acide sulfovinique; en effet, on a remarqué que si la température est maintenue de 130° à 140°, on obtient le plus d'éther possible, et qu'au contraire si la chaleur dépasse 160°, on voit apparaître des composés semblables à ceux qui résultent de l'altération de l'acide sulfovinique à la même température.

La présence de l'eau et de l'alcool qui accompagnent toujours l'éther à la distillation est facile à expliquer. La première vient de ce que l'acide sulfovinique en se décomposant donne en même temps que l'éther de l'eau qui se réduit en vapeur, malgré la tendance qu'a l'acide sulfurique à la retenir; l'alcool lui vient de ce qu'une partie échappe à la réaction de l'acide sulfurique. L'expérience a montré en effet que dans un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, même en proportion convenable, ces deux corps ne se combinent pas intégralement pour produire de l'acide sulfovinique. La combinaison s'arrête quand il s'en est formé une certaine quantité, et il ne s'en produit une nouvelle proportion qu'au fur et à mesure que celui qui existait se détruit pour donner naissance à l'éther. On peut se représenter que dans la préparation de l'éther les choses se passent de la manière suivante :

Soit un mélange de 3 équiv. acide sulfurique à 66° = 3 ($so^3\ H^2o$)
et de 2 id. d'alcool à 85 centiémes qu'on peut considérer comme formé d'alcool absolu. 2 = 2 alcool.
et d'eau 2 = 2 eau.

il se fera {
1 proportion d'acide sulfovinique = 2 (so^3) + 1 alcool.
de l'acide sulfurique plus hydraté
et de l'alcool qu'on peut supposer rester à 85 centièmes.

Mais au moment où l'acide sulfovinique en se décomposant donne lieu à de l'eau et à de l'éther qui distillent, l'acide sulfurique qui devient libre s'ajoute à celui qui restait dans le mélange pour réagir de la même manière sur l'alcool qui n'était pas encore combiné, et ainsi de suite tant qu'il y a de l'alcool dans la liqueur.

Cet acide sulfovinique, qui joue un si grand rôle dans l'éthérification, ne connaissait pas d'analogue dans la chimie organique lorsque M. Pelouze, dans un travail très intéressant sur la glycerine, a vu que cette matière en se combinant avec l'acide sulfurique se transformait en un acide correspondant à l'acide sulfovinique, et qu'il a nommé acide sulfoglycérique; puis, partant de cette observation sur la glycerine, et par des considérations théoriques convenablement appuyées sur les faits, il a été conduit à regarder les corps gras comme des composés qui ont probablement une constitution semblable.

Les autres acides de la première classe, tels que les acides phosphorique, arsenique et fluoborique, en réagissant sur l'alcool, donnent naissance à de l'éther semblable à celui qui résulte de l'action de l'acide sulfurique; mais on n'en obtient que très peu, et encore opère-t-on d'une manière différente que si on employait ce dernier acide.

Pour l'acide phosphorique, M. Pelouze a fait voir qu'il se formait également un acide phosphovinique, et que c'est par la décomposition de cet acide intermédiaire que l'éther se produit. En raison de l'analogie de l'acide arsenique avec l'acide phosphorique, nul doute qu'il ne se comporte de la même manière dans l'éthérification, et qu'il existe aussi un acide arseniovinique et des arseniovinates. Quant à l'acide fluoborique, on doit à M. Desfosses un procédé au moyen duquel on peut par cet acide éthérifier l'alcool; mais nous ne savons pas qu'on se soit assuré qu'avant que l'éther prenne naissance il en soit de cet acide comme des précédents.

En faisant réagir sur l'alcool les acides de la deuxième classe on obtient aussi des éthers; ces éthers sont distingués par le nom de l'acide qui a servi à les produire : ainsi on nomme éthers chlorhydrique, bromhydrique, cyanhydrique, iodhydrique, ceux qui sont obtenus avec les acides que ces noms rappellent On ne peut pas indiquer leur préparation d'une manière générale. Ils sont obtenus le plus souvent par des procédés qui ont été indiqués par les auteurs de leur découverte.

Avec les éthers de la deuxième classe M. Thénard a rangé, à cause de ses propriétés, de sa formation et surtout de sa composition, un corps découvert par M. Zeize en distillant un mélange de solutions concentrées de sulfovinate de chaux et de sulfure de potassium, et qu'il a appelé *mercaptan*. Cette place que M. Thénard a assignée à ce corps doit être reconnue celle qui lui convient le mieux depuis que

M. Regnault, dans un travail très important touchant l'action du chlore sur l'éther chlorhydrique et sur plusieurs autres composés analogues, a vu que sous l'influence de cet agent l'éther chlorhydrique et le mercaptan donnaient naissance à des composés correspondants.

Quant aux acides de la troisième classe, ils sont extrêmement nombreux, et comme chacun d'eux produit un éther particulier il en résulte que la troisième classe d'éthers en comprend une foule qui grossit encore chaque jour. C'est en faisant réagir directement ces acides, soit seuls, soit mêlés d'un peu d'acide sulfurique, sur l'alcool, ou bien par des procédés particuliers qu'on prépare ces éthers. Nous nous bornerons à parler rapidement de quelques-uns.

L'éther azoteux s'obtient en faisant réagir directement de l'acide nitrique sur l'alcool ; l'action est extrêmement vive, il suffit d'une très faible élévation de température pour qu'elle se détermine, et elle se continue d'elle-même quand elle a commencé. Les gaz qui accompagnent l'éther azoteux qui se forme sont si abandants que, pour éviter qu'il y ait explosion, on recommande d'employer une cornue dont la capacité soit quinze ou vingt fois plus grande que le mélange ne comporterait et des tubes larges qui établissent une communication facile entre les flacons de Woolf qui servent de récipient. Cet éther azoteux est liquide, très volatil, d'une odeur pénétrante, qui étendue est comparée à celle que répandent certaines pommes.

L'éther acétique s'obtient en distillant de l'alcool avec de l'acide acétique ou mieux un mélange d'alcool et d'acide acétique auquel on a ajouté un peu d'acide sulfurique. L'addition de l'acide sulfurique permet d'obtenir une plus grande quantité de produit. Ce fait, qui avait été observé il y a longtemps par Schel, a reçu à diverses époques des explications qui ont varié suivant les progrès de la théorie sur l'éthérification.

On peut encore obtenir l'éther acétique en distillant ensemble un acétate, celui de potasse, de soude ou de plomb, par exemple, avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique ; on prépare de même l'éther formique découvert par Jean Afzelius et étudié plus tard par Bucholz, Gehlen et Dœbereiner.

Indépendamment des éthers oxalique, citrique, tartrique, benzoïque et de beaucoup d'autres que nous pourrions nommer, on a cru pouvoir ranger dans le troisième genre d'éthers des corps en apparence différents par leurs propriétés physiques, mais qui par leur composition présentent la plus grande analogie ; ces corps sont les acides sulfovinique, phosphovinique, arseniovinique, l'acétal, etc. Les motifs qui ont porté à rapprocher ces corps des éthers du troisième genre deviennent évidents si on compare leur composition élémentaire.

Il y a plusieurs manières de se représenter la constitution des

éthers ; exposons-les successivement, et voyons quelle est celle qui présente le plus de probabilité.

On peut, comme MM. Dumas et Polydore Boullay l'ont établi les premiers, considérer les éthers comme une combinaison d'hydrogène bi-carboné avec de l'eau pour les éthers du premier genre, d'hydrogène bi-carboné avec un acide anhydre pour ceux du deuxième genre, et enfin d'hydrogène bi-carboné, d'acide et d'un équivalent d'eau pour ceux du troisième genre.

Ethers du 1er genre.	Ethers du 2e genre.	Ethers du 3e genre.
$C^8 H^8 + H^2 O$	$C^8 H^8 + A$	$C^8 H^8 + A + H^2 O.$
Hyd. bicarb. Eau.	Hyd. bicarb. acide	Hyd. bicarb. acide. Eau.

Pour les auteurs de cette théorie l'hydrogène bi-carboné qui existerait dans ces combinaisons serait le gaz oléfiant, le même qu'on peut tirer de l'alcool par l'acide sulfurique concentré ; pour d'autres, au contraire, cet hydrogène bi-carboné, bien qu'ayant la même composition que le gaz oléfiant, ne serait pas le même et devrait être distingué par un nom différent, celui d'étherine, par exemple. Cet hydrogène bi-carboné, qu'il soit ou non le même que le gaz oléfiant, aurait des propriétés analogues à l'ammoniaque ; son équivalent serait comme celui de cette base représenté par quatre volumes :

$$\underset{\text{Ammoniaque}}{A z^2 H^6} = 4 \text{ volumes}. \qquad \underset{\text{hydrog. bicarb.}}{C^8 H^8} = 4 \text{ volumes}.$$

Comme elle il se combinerait avec des volumes égaux d'acides chlorhydrique, bromhydrique ou de tout autre hydracide pour constituer les éthers du deuxième genre; il ne s'unirait au contraire aux oxacides qu'en admettant dans la combinaison un équivalent d'eau nécessaire, et donnerait alors naissance aux éthers du troisième genre.

Outre cette analogie avec l'ammoniaque que les partisans de cette théorie invoquent comme leur argument le plus solide, ils s'appuient encore sur ce que l'essence de térébenthine et la naphtaline, qui, comme on sait, sont toutes deux des hydrogènes carbonés, et même l'hydrogène phosphoré, semblent jouer aussi le rôle de base, la première en se combinant avec l'acide chorhydrique, la seconde avec l'acide sulfurique et enfin l'hydrogène phosphoré avec l'acide hydriodique; ils signalent encore que le gaz oléfiant, comme l'ammoniaque, peut se combiner avec le chlore, et enfin que cette théorie permet dans tous les composés éthérés une grande simplicité de formules.

Mais pesons tout de suite la valeur de ces arguments, et cherchons s'ils ne sont pas susceptibles d'objections sérieuses. Si on admet, comme on le professe généralement en France, que l'ammoniaque est une base qui avec les hydracides forme des sels anhydres, tandis qu'elle ne peut pas constituer de sels avec les oxacides sans l'inter-

vention d'un équivalent d'eau, on doit désirer vivement trouver de nouveaux exemples de bases semblables à ajouter à l'ammoniaque. Mais si l'on considère combien de faits observés et de raisonnements ingénieux mettent en doute le rôle basique de l'ammoniaque anhydre, on est à plus forte raison disposé à douter des propriétés basiques de l'hydrogène carboné. De plus, l'analogie de l'hydrogène carboné des éthers avec l'essence de citron, celle de térébenthine et avec l'hydrogène phosphoré a une bien faible portée. En effet, chacun de ces corps ne se combine qu'avec un seul hydracide, et l'hydrogène carboné quand il est libre ne peut même pas s'unir à un seul directement. Enfin, en admettant dans les composés éthérés un hydrogène carboné qui jouerait le rôle de base, auquel des trois hydrogènes carbonés que l'alcool peut produire par sa décomposition cette propriété devra-t-elle être rapportée? sera-ce au gaz oléfiant ou bien à l'huile de vin légère ou enfin à un autre hydrogène carboné cristallisable, signalé par M. Serullas?

En même temps que la théorie que je viens de rapporter, MM. Dumas et P. Boullay en ont indiqué une autre qui consiste à considérer l'éther sulfurique comme un oxide d'un radical particulier, et l'alcool comme un hydrate de cet oxide; mais ils ne font que l'indiquer, donnant de beaucoup la préférence à la précédente. Dans ces derniers temps cette seconde manière de voir a été reprise par M. J. Liebig, qui l'a appuyée sur des observations très curieuses, et elle est devenue par les travaux de cet habile chimiste sinon l'expression de la vérité, du moins l'opinion la plus probable de la constitution des éthers. Pour lui l'éther qu'on appelait autrefois éther sulfurique, et qu'il convient mieux de nommer éther hydrique ou hydratique, est un oxide d'un radical particulier non encore isolé, qu'il a appelé éthyle; l'alcool serait un hydrate d'éther ou d'oxide d'éthyle.

La formule rationnelle de ces corps serait la suivante:

$$\text{Ether} \left\{ \underbrace{C^8\,H^{10}}_{\text{Ethyle}} + O, \right. \text{ ou oxide d'éthyle.}$$

$$\text{Alcool} \left\{ \underbrace{C^8\,H^{10} + O}_{\text{Oxide d'éthyle.}} + H^2\,O, \right. \text{ ou hydrate d'oxide d'éthyle.}$$

En le combinant avec les hydracides, l'oxide d'éthyle, comme tous les oxides métalliques, donnerait naissance à de l'eau et à des chlorures, bromures, iodures, cyanures d'éthyle, etc. Avec les oxacides, au contraire, la combinaison s'effectuerait sans qu'il y ait en aucune façon séparation des éléments d'un atome d'eau; cette théorie n'a contre elle que de supposer comme radical un corps qui n'a pas encore été isolé; mais est-ce une raison suffisante pour ne pas l'admettre? Outre que l'éthyle n'est pas le seul exemple de corps hypothétiques dans la chimie organique il répond mieux qu'aucune autre théorie à l'exi-

gence des faits, et même il va plus loin; il permet d'établir des rapports intimes de composition entre certains corps éthérés qui se forment dans les mêmes circonstances, et en qui d'autres manières de voir ne laissent découvrir aucune analogie. L'éther acétique et l'acétal en sont des exemples. Enfin les faits, qui parlent toujours plus haut que les raisonnements les mieux combinés, ne manquent pas non plus pour donner appui à la théorie de l'éthyle, et parmi ces faits nous pouvons citer l'action du potassium sur l'alcool, qui a été si bien expliquée par M. J. Liebig, et celle des alcalis caustiques qui forment avec l'alcool des combinaisons qui les empêchent d'être employés avec succès pour la concentration de cedernier.

Mais quelque attrayante et quelque probable que paraisse la théorie qui consiste à regarder les éthers comme de l'oxide d'éthyle ou libre ou combiné avec les acides, gardons-nous bien cependant de croire qu'elle est l'expression nécessaire de la vérité ; à une époque où la chimie comme toutes les autres sciences éprouve tant de progrès, une théorie, même celle qui suffit à tous les faits qui l'ont précédée, n'est pas sûre de subsister longtemps, chaque jour pouvant amener des observations nouvelles qu'elle ne pourra plus comprendre. Il faut même dire que dans un travail récent de M. Regnault, touchant l'action du chlore sur l'éther chlorhydrique, cette théorie de M. Liebig, sur la constitution des éthers vient de recevoir une première attaque.

Nous croyons utile, pour la clarté de tout ce qui précède et pour mieux faire sentir la comparaison des deux théories que nous venons d'exposer, de représenter dans un tableau la composition des principaux produits éthérés connus, conformément à l'une et l'autre manière de voir.

COMPOSITION BRUTE.

Ether, C^8 H^{10} O.
Alcool, C^8 H^{12} O^2.
Ether chlohydrique, C^8 H^{10} Cl^2.
Ether acétique, C^{12} H^{16} O^4.
Acétal, C^{28} H^{36} O^6.
Acide sulfovinique, C^8 H^{10} O^7 S^2.

	COMPOSITION D'APRÈS LA THÉORIE DE L'HYDROGÈNE BI-CARBONÉ.	COMPOSITION EN ADMETTANT L'ÉTHYLE.
	C^8 H^8 hydrogène bi-carboné ou éthérine.	C^8 H^{10} Ethyle, corps hypothétique.
Ether.	C^8 H^8 + H^2 O Hydrate d'hydrog. carb.	C^8 H^{10} + O Oxide d'éthyle.

Alcool.	$C^8 H^8 + 2 H^2 O$	$C^8 H^{10} + O + H^2 O$
	Bihydrate d'hydrog. carb.	Oxide d'éthyle hydralé.
Ether chloryd.	$C^8 H^8 + cl^2 H^2$	$C^8 H^{10} + cl^2$
	Hydrochlorate d hyd. carb.	Chlorure d'ethyle.
Ether acétique.	$C^8 H^8 + C^4 H^6 O^3 + H^2 O$	$C^8 H^{10} O + C^4 H^6 O^3$
	Acet. d'hydrog. carb. hydraté.	acetate d'oxide d'étyle.
Acétal.	$3 (C^8 H^8) + C^4 H^6 O^3 + 3 (H^2 O)$	$3 (C^8 H^{10} O) + C^4 H^6 O^3$
	Combinaison indéfinissable.	acetat. tribasique d'ox. d'éthyle
Acide sulfovin.	$C^8 H^8 + 2 so^3 H^2 O$	$C^8 H^{10} O + 2 so^3$
	Bisulf d'hydrog. carb. hydraté.	Bisulfate d'oxide d'éthyle.

Il nous reste encore à parler de l'action particulière de quelques acides sur l'alcool. L'acide sulfurique anhydre se dissout dans l'alcool pur, et donne naissance immédiatement à un composé particulier acide signalé pour la première fois par Sertuerner, et mieux étudié plus tard par Margerius. Cet acide a été nommé acide éthionique : il se distingue de l'acide sulfovinique dont nous avons déjà parlé, parceque le sel qu'il forme avec la baryte ne se dissout pas dans l'alcool, et est incristallisable. Au feu l'éthionate de baryte s'altère, et il se transforme en un autre sel dans lequel Magnus a trouvé un nouvel acide isomérique, qu'il a nommé acide iséthionique. Ces deux acides éthionique et iséthionique sont encore peu connus.

Si on verse quelques gouttes d'acide chlorique concentré sur de l'alcool, il y a une action très vive qui va souvent jusqu'à l'inflammation de ce dernier : ce fait s'explique avec la plus grande facilité si on considère, d'une part, la mobilité très grande des éléments de l'acide et la quantité d'oxigène qu'il contient, et, de l'autre, la combustibilité de l'alcool. Dans cette réaction il se produit un peu d'acide acétique dont on comprend sans peine la formation.

Un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique agit sur l'alcool à peu près comme l'acide chlorique, mais avec moins d'intensité. Ce fait est connu depuis longtemps. Brugnatelli, dans une lettre qu'il écrivait à Van Marum, lui raconte qu'il a mélangé parties égales d'alcool, d'acide sulfurique et d'acide nitrique dans un vase ouvert, et qu'il y a eu inflammation ; que dans un vase fermé, au contraire, l'inflammation n'a pas eu lieu, et qu'il s'est produit de l'éther nitrique surnagé d'une huile verdâtre aromatique. L'action oxidante de l'acide nitrique, qui s'exalte, comme on sait, par la présence de l'acide sulfurique, explique suffisamment comment l'alcool a pu s'enflammer dans l'expérience de Brugnatelli.

§ V. — L'alcool éprouve en général peu d'action de la part des bases : il dissout, comme on sait, la potasse et la soude ; et on met

à profit cette propriété pour séparer ces bases des sels qui les accompagnent toujours dans leur préparation au moyen de la chaux, et par conséquent pour les obtenir à l'état de pureté. Non seulement ces bases se dissolvent dans l'alcool, mais encore elles sont susceptibles de réagir sur lui à la température ordinaire, surtout sous l'influence de l'air. Il se forme une matière particulière de nature résineuse qui colore la liqueur, et que M. Liebig a appelée résine aldéhydique. La baryte caustique n'a pas d'action sur l'alcool pur; mais pour peu que ce dernier contienne d'eau, cette base en accuse la présence en se délitant : c'est même le moyen le plus facile de reconnaître si un alcool est tout à fait anhydre.

La chaux caustique passe pour ne pas avoir d'action sur l'alcool ; cependant M. Liebig croit pouvoir déduire le contraire de l'observation très ancienne que si on emploie cette base pour déflegmer l'alcool, on est loin d'obtenir tout le produit qu'on doit avoir ; il se formerait, suivant lui, une sorte de combinaison dans laquelle l'alcool serait retenu même à la température de 100°.

Les oxides métalliques n'exercent aucune action sur l'alcool par eux-mêmes; mais ceux qui sont susceptibles de donner de l'oxigène sous l'influence de l'acide sulfurique peuvent, quand on les met en présence de l'alcool concurremment avec cet acide, donner naissance à des produits remarquables. Si on distille, par exemple, un mélange de quatre parties d'alcool, de six parties de peroxide de manganèse, de six parties d'acide sulfurique à 66° et de quatre parties d'eau, il passe dans le récipient un liquide qui, distillé de nouveau, donne, surtout si on condense par de la glace, un produit incolore d'odeur particulière qui, à cause de sa composition, a reçu le nom d'aldéhyde. Ce corps, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, et qui forme avec le gaz ammoniaque une combinaison cristalline, a été surtout étudié par M. Liebig. Ce chimiste a vu que l'aldéhyde pouvait se former dans un grand nombre de cas où l'alcool était soumis à une action peu oxidante, et surtout dans certaines circonstances de la fabrication du vinaigre, où il lui a semblé que l'aldéhyde était un état intermédiaire par lequel passait l'alcool avant de se convertir en acide acétique. Les sels aussi ont peu d'action sur l'alcool ; on peut dire que tous ceux qui sont déliquescents s'y dissolvent, mais ils y sont cependant moins solubles que dans l'eau; pour quelques-uns non seulement ils se dissolvent dans l'alcool, mais ils exercent sur lui des actions particulières qui méritent d'être signalées. Avec quelques chlorures, par exemple, tels que les chlorures de calcium, de zinc, d'antimoine, etc., l'alcool semble contracter des combinaisons dans lesquelles il joue le rôle d'eau de cristallisation. Ces faits, vus d'abord par Hellot, ont été parfaitement étudiés par Graham, qui, dans beaucoup de cas, a déterminé la

quantité d'alcool combiné. Ces combinaisons, que Graham a appelées alcoolates par analogie avec les hydrates, ne s'obtiennent bien que quand on met en contact les sels et l'alcool à l'état anhydre. Les nitrates de chaux et de magnésie se comportent avec l'alcool comme les chlorures que nous venons de nommer, et forment de même des composés cristallisables. Tous ces alcoolates soumis à l'action de la chaleur ne perdent l'alcool qu'ils contiennent qu'à une température supérieure au point d'ébullition de ce liquide, qui alors peut subir des changements dans sa nature : c'est sans doute à cette cause qu'il faut rapporter en grande partie la propriété d'éthérifier l'alcool qui a été reconnue dans ces derniers temps au chlorure de zinc.

Howard, en faisant bouillir du nitrate d'argent ou de mercure avec de l'alcool, a obtenu des composés détonants. MM. Gay-Lussac et Liebig, qui ont analysé ces composés, les ont trouvés formés d'un acide azoté combiné avec les oxides d'argent ou de mercure. Ils ont nommé cet acide, qu'ils n'ont pas pu isoler, acide fulminique, et les sels qu'il forme fulminates, à cause de leur propriété détonante. Bien qu'on ait cherché longtemps à saisir la réaction qui donne naissance à ces produits, on n'est pas encore parvenu à l'expliquer d'une manière satisfaisante ; on sait seulement qu'en même temps qu'il se forme des fulminates il y a un dégagement considérable de gaz formé en grande partie d'acide carbonique et d'acide cyanhydrique. La production de ces gaz est si abondante que dans certaines fabriques, où des courants d'air n'étaient pas suffisamment établis, elle a entraîné la mort de plusieur ouvriers. On s'efforce dans ce moment-ci de trouver pour la préparation de ces corps, qui s'emploient en grande quantité dans les arts, un procédé par lequel on soit à l'abri des accidents qui n'ont été que trop fréquents jusqu'ici.

Enfin, en distillant un mélange de chlorure de chaux et d'alcool, MM. Soubeiran et Liebig ont découvert à peu près en même temps, au milieu d'un produit distillé, complexe, un liquide très dense, auquel sa composition et ses propriétés remarquables ont valu le nom de chloroforme. La découverte de ce corps particulier a déterminé bientôt celle du bromoforme et de l'iodoforme, bien qu'ils s'obtiennent par des procédés différents.

L'alcool, sans éprouver aucune action de la part des sels qu'il tient en dissolution, peut amener en eux des modifications de propriétés curieuses. Ainsi tout le monde sait que l'acide carbonique qu'on fait passer dans une solution alcoolique d'acétate de potasse décompose ce sel en formant du carbonate de potasse qui se précipite, et de l'acide acétique que l'alcool retient en dissolution, tandis qu'une solution aqueuse du même sel n'est nullement altérée par ce gaz. Ce phénomène, dont nous pourrions citer d'autres exemples, trouve son explication dans la différence de solubilité du sel primitif,

dissous dans l'alcool et de celui ou de ceux qui peuvent prendre naissance.

§ VI. — La plupart des acides végétaux peuvent se dissoudre dans l'alcool; nous avons vu que beaucoup d'entre eux peuvent en outre, en réagissant sur lui, former des éthers du troisième genre. L'alcool dissout aussi parfaitement les alcalis organiques et leurs sels; cela explique pourquoi ce véhicule est presque toujours employé pour obtenir ou faire cristalliser ces corps. Le sucre de canne, qui se dissout dans l'alcool quand il contient de l'eau, est tout à fait insoluble dans l'alcool anhydre; cette propriété permettrait de le séparer du sucre de raisin, qui lui peut s'y dissoudre, si on avait à faire l'analyse d'un mélange de ces deux sucres. L'alcool précipite la gomme de ses dissolutions, il est le véritable dissolvant des matières résineuses, il dissout aussi les huiles essentielles ; avec ces dernières, Vauquelin le premier à pensé, et beaucoup de chimistes pensent comme lui, que l'alcool forme des sortes de combinaisons, en considérant le retard qu'elles apportent dans son point d'ébullition et la facilité avec laquelle elles peuvent distiller avec lui, bien qu'elles soient encore loin de la température à laquelle elles commencent à bouillir. Les matières grasses liquides ou solides ne se dissolvent dans l'alcool qu'en très petite quantité même à chaud; cependant l'huile de ricin et de coco font exception : la propriété que possède la première de se dissoudre en toute proportion dans l'alcool absolu, ou dans huit ou dix fois son poids d'alcool à 95°, permet de reconnaître si elle n'a pas été mêlée par fraude à d'autres huiles fixes, comme cela a lieu fréquemment dans le commerce.

L'alcool agit sur l'économie comme un excitant très énergique : d'après les expériences de MM. Brodie et Orfila, si on l'injecte dans les veines d'un animal, il détermine la mort en coagulant le sang ; dans le tissu cellulaire il est absorbé, et amène bientôt le même résultat; pris à l'intérieur, l'excitation qu'il produit est bientôt suivie de stupéfaction, comme on le voit dans l'ivresse, et la mort peut également avoir lieu s'il a été avalé en suffisante quantité.

Après avoir tracé la plupart des propriétés de l'alcool, si nous voulons nous fixer sur la nature de ce corps, nous n'avons qu'à nous rappeler principalement ce que nous avons dit de celle des éthers. Il existe également à ce sujet plusieurs opinions : la première consiste à regarder l'alcool comme une combinaison d'eau et d'hydrogène carboné ; et elle s'appuie sur l'action de l'acide sulfurique en excès sur l'alcool, sur l'observation de M. Gay-Lussac que la densité de la vapeur de l'alcool donné par expérience est sensiblement égale à la somme des densités de l'hydrogène bi-carboné et de la vapeur d'eau et aussi sur l'analogie de l'hydrogène bi-carboné avec l'ammoniaque.

La seconde opinion est que l'alcool est l'hydrate d'un oxide particulier que nous connaissons sous le nom d'oxide d'éthyle, et elle compte pour arguments tous ceux que nous avons présentés lorsque nous avons parlé de la constitution des éthers.

Enfin on peut considérer aussi l'alcool comme un corps neutre particulier formé d'oxigène, d'hydrogène et de carbone, ces éléments existant chacun pour leur compte particulier.

Cette troisième opinion, que M. Robiquet exprima hautement lorsqu'il combattit la théorie des éthers de M. Dumas, compte parmi les chimistes quelques partisans, et dans ces derniers temps elle a peut-être gagné quelque chose aux attaques qu'ont éprouvé les théories de l'hydrogène bi-carboné et de l'éthyle par le Mémoire de M. Régnault que j'ai déjà cité, et par tous les travaux faits sur la théorie des substitutions.

II.

§ 1er. — L'alcool n'existe pas tout formé dans la nature, il est constamment le produit de l'art ; il se forme pendant la fermentation non seulement du suc de raisin, mais encore de toutes les liqueurs sucrées préparées soit avec les pommes, les poires, les cerises, les groseilles, les prunes, soit avec du sucre de canne ou de la mélasse, soit enfin avec les semences des graminées ou la fécule de pommes de terre. Les alcools qu'on retire de ces différentes liqueurs fermentées présentent des propriétés particulières ; ils se distinguent les uns des autres par une saveur et une odeur qui dépendent de la nature des matières avec lesquelles on a préparé les liquides d'où ils ont été tirés. Cette saveur et cette odeur sont quelquefois agréables et les font rechercher pour quelques usages particuliers, mais souvent elles sont désagréables et leur communiquent des propriétés fâcheuses qui leur ôtent du prix pour un grand nombre d'emplois. Les alcools, quels qu'ils soient, sont ordinairement désignés dans le commerce par des noms particuliers qui rappellent souvent la substance d'où on les a tirés : ainsi on distingue l'alcool de vin, l'alcool de grains, celui de fécule, le rhum, le kirschewasser, etc.

On a recherché dans ces derniers temps à quelle sorte de matière il faut rapporter la saveur ou l'odeur qui distinguent les alcools, et on a reconnu que ces matières peuvent être variables : pour l'alcool de pommes de terre, par exemple, cette matière est une huile essentielle qu'on peut séparer en assez grande quantité en profitant de sa volatilité moindre que celle de l'alcool et qui, suivant M. Dufrunfaut, a une composition analogue à celle des éthers; pour l'alcool de grains c'est une huile douce d'une grande âcreté ;

pour les alcools obtenus des marcs de raisin, M. Aubergier de Clermont a vu que cette matière est une huile volatile qu'il a pu obtenir en assez grande quantité. Quand on veut un alcool qui soit sans odeur désagréable et d'une saveur franche il faut employer celui qui a été retiré du vin.

C'est par la distillation du vin comme de toutes les liqueurs sucrées qui ont fermenté qu'on retire l'alcool. Pendant longtemps on a pensé que l'alcool n'était pas tout formé dans ces liqueurs et qu'il se produisait seulement par l'acte même de la distillation. On avait été conduit à cette opinion par des observations faites principalement sur le vin ; mais aujourd'hui il est bien constaté par l'action du carbonate de potasse sur ce liquide, qui, mal observée par Fabroni (1), lui avait précisément servi à démontrer le contraire, et par les expériences de M. Gay-Lussac, qui, en distillant du vin dans le vide, a obtenu de l'alcool, et d'ailleurs par la saveur chaude du vin et par ses propriétés dissolvantes que l'alcool y est tout formé, et que c'est sa volatilité plus grande que celle de l'eau qui permet de les séparer l'un de l'autre quand on vient à soumettre le vin à la distillation.

Avant d'examiner les procédés très nombreux par lesquels on prépare les liqueurs fermentées d'où on extrait l'alcool et les appareils distillatoires qui sont mis en usage pour la séparation de ce dernier, nous croyons devoir nous arrêter un instant sur les phénomènes qui se passent dans les liqueurs sucrées abandonnées à elles-mêmes dans certaines circonstances, c'est à dire sur la fermentation alcoolique. Pour bien comprendre en quoi consiste cette espèce de fermentation, commençons par l'examiner dans de l'eau sucrée pour l'étudier ensuite dans des sucs sucrés naturels.

§ II. — Si on dissout du sucre pur dans de l'eau également bien pure et si on abandonne la dissolution à elle-même au contact de l'air et à la température la plus propre à la fermentation, elle n'éprouve aucune altération ; mais il n'en est pas de même si on ajoute à la dissolution un ferment. La matière qu'on peut employer comme ferment est variable ; le plus souvent c'est de la levure de bière qu'on

---

(1) Fabroni ayant remarqué qu'en saturant par du carbonate de potasse un liquide aqueux préparé par lui et qui contenait un centième d'alcool, et en l'abandonnant dans un vase étroit l'alcool venait former à la surface une couche distincte de la dissolution, pensa que ce même moyen pouvait servir à reconnaître dans les vins si l'alcool était tout formé, et comme il ne vit aucune couche se produire dans du vin qu'il avait traité ainsi, il crut pouvoir déduire que l'alcool n'existait pas tout formé et qu'il ne se produisait sans doute que par l'acte même de la distillation.

emploie, mais on peut la remplacer par de l'albumine, de la gélatine ou un grand nombre d'autres matières organiques susceptibles d'éprouver à l'air de l'altération. Lorsque dans un flacon on introduit de la levure de bière délayée en bouillie claire et de l'eau sucrée contenant un dixième de son poids de sucre et qu'à ce flacon on adapte un tube recourbé qui se rende sous une cloche pleine de mercure, on voit bientôt, surtout si la température est de 20 à 25° + 0, qu'il se produit du tumulte dans le liquide et qu'il se dégage un gaz incolore qui se rend sous la cloche. Quand l'action a cessé, si on a apprécié le poids de tout le gaz qui s'est dégagé, et qui est de l'acide carbonique, et si en outre on détermine la quantité d'alcool qui s'est produit dans la liqueur par la fermentation; on reconnaît que le poids de ces deux corps dépasse d'une petite quantité celui du sucre employé. L'analyse élémentaire montre que cette augmentation de poids est due à de l'oxigène et de l'hydrogène dans le rapport pour former de l'eau; à un équivalent de sucre employé il s'ajoute en effet par la fermentation un équivalent d'eau, et le sucre ainsi hydraté se transforme en acide carbonique et en alcool, comme on peut se le représenter par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Sucre}}{C^{12} H^{10} O^{5}} + \underset{\text{Eau}}{H^{2} O} = \underset{\text{Acide carbon.}}{C^{4} O^{4}} + \underset{\text{Alcool}}{C^{8} H^{12} O^{2}}.$$

La facile décomposition du sucre en alcool et en acide carbonique sous l'influence de la fermentation avait porté à une certaine époque M. Dumas à représenter ce corps par une formule qui se rapprochait singulièrement de celle des éthers ou au moins de certains composés qui plus tard y ont été réunis.

Cette formule rationnelle du sucre suivant lui était :

$$\underset{\text{Sucre}}{C^{12} H^{10} O^{5}} = \underset{\text{Hydrog. carboné.}}{C^{8} H^{8}} + \underset{\text{2 éq. acide carb.}}{C^{4} O^{4}} + \underset{\text{Eau}}{H^{2} O}.$$

Quand la fermentation vient le décomposer, l'acide carbonique préexistant se dégage et les éléments de l'éther à l'état naissant s'approprient un équivalent d'eau pour donner lieu à de l'alcool; ainsi représenté le sucre était correspondant à l'acide sulfovinique, que M. Dumas pensait formé de :

$$\underset{\text{2 equiv. d'acide sulfur.}}{2\, S\, o^{3}} + \underset{\text{Hydrog. bicarb.}}{C^{8} H^{8}} + \underset{\text{Eau.}}{H^{2} O}.$$

Mais cette manière de considérer les sucres tombe devant les faits; car outre qu'il n'est pas possible de séparer les corps que M. Dumas supposait y préexister par d'autres moyens que la fermentation, il ré-

sulte d'une observation intéressante de M. Baudrimont (1) que dès que la levure de bière ou tout autre ferment alcoolique a déterminé le moindre commencement de fermentation dans de l'eau sucrée, le sucre, quelle que soit la quantité employée, a cessé d'être sucre de canne et qu'il s'est transformé en une autre matière sucrée qui ne cristallise pas, plus considérable en poids que le sucre de canne primitivement employé, et qui probablement n'est autre chose que du sucre de raisin. Ce fait, en même temps qu'il montre que la formule rationnelle proposée autrefois par M. Dumas n'est pas admissible, confirme et explique tout à la fois l'opinion qui a pris naissance dès que les produits de la fermentation alcoolique et la composition du sucre ont été bien connus, que le sucre de canne se combine avec les éléments d'une certaine quantité d'eau avant de se transformer en alcool et en acide carbonique.

Le sucre de raisin traité comme le sucre de canne par la levure de bière se transforme aussi en alcool et en acide carbonique; seulement, comme l'expérience le montre et comme on peut le représenter par l'équation suivante, les produits ne représentent pas tout à fait le sucre employé, il se sépare en outre les éléments d'un équivalent d'eau.

$$\underset{\text{Sucre de canne}}{C^{12}H^{14}O^{7}} = \underset{\text{Alcool}}{C^{8}H^{12}O^{2}} + \underset{\text{Acide carbonique}}{C^{4}O^{4}} + \underset{\text{Eau}}{H^{2}O}$$

Si on compare la composition des produits qui résultent de la fermentation avec celle du sucre, on voit que la transformation que ce dernier éprouve a lieu sans que le ferment qui la détermine y intervienne en rien par ses éléments. Quel rôle le ferment joue-t-il donc dans cette circonstance? par quelle sorte d'influence agit-il? C'est ce qu'il convient d'examiner. Cette question est très importante; nous serions entraînés bien loin si nous voulions l'examiner profondément, si nous rapportions toutes les observations qui ont servi à l'éclairer; mais nous nous contenterons de dire en quelques mots dans quel état est cette question aujourd'hui.

D'un grand nombre d'expériences faites par divers chimistes, et notamment par MM. Gay-Lussac et Colin, sur la levure de bière et aussi sur d'autres matières qui peuvent agir comme ferment, on avait cru pouvoir déduire que l'électricité jouait un grand rôle dans l'acte

---

(1) Cette opinion de M. Baudrimont, que nous n'avons vu imprimée nulle part, nous la lui avons entendue émettre dans plusieurs leçons de chimie, et notamment dans celle qu'il fit à l'école de Médecine sur l'alcool lors du concours pour la chaire de Pharmacie et de Chimie organique.

de la fermentation, et que cette force résultait dans cette circonstance de la décomposition de la levure de bière qui, comme toute action chimique, devait la produire. Les sucs sucrés naturels qui peuvent fermenter sans l'introduction de levure de bière ne faisaient pas exception à cette théorie; car on avait reconnu que la fermentation ne commençait pour eux que lorsque certaines matières qu'ils contiennent avaient été transformées par l'action de l'air dans des sortes de levures qui jouissaient alors de la même propriété que la levure de bière.

Cette opinion, qui a été celle de MM. Gay-Lussac, Thénard et de beaucoup d'autres savants, semblait autorisée surtout par la petite quantité de ferment supposée nécessaire pour produire la fermentation, et aussi parceque dans quelques cas on avait pu développer artificiellement la fermentation par l'électricité. Ce dernier fait toutefois ne semblait pas aux yeux de M. Thénard une raison concluante, la fermentation pouvant être tout aussi bien expliquée par l'action de l'oxigène de l'eau, que l'électricité peut décomposer, que par l'électricité elle-même. Les belles expériences de M. Gay-Lussac touchant l'action de l'oxigène sur le suc de raisin n'infirmaient en rien, suivant M. Colin, l'influence de l'électricité dans la fermentation; puisque, disait-il, d'après les observations de M. Becquerel, toute action chimique produit de l'électricité, l'oxigène de l'air en agissant sur le moût en produit nécessairement, et c'est à elle qu'il faut rapporter la fermentation qui s'y manifeste. Mais M. Robiquet faisait à M. Colin une objection sérieuse. Ce savant chimiste, dont la science déplore la perte encore récente, disait que si c'est l'électricité produite par l'action chimique qui développe la fermentation il doit s'ensuivre, ce qui est loin d'arriver, que le même résultat sera produit par toute action chimique qu'on sait toujours accompagnée d'électricité. L'influence de l'électricité dans la fermentation, qui avait été d'abord presque généralement admise, a reçu, comme on peut le voir, à plusieurs reprises de graves objections sans que cependant elle ait été renversée; toutefois elle ne semblait pas solidement établie, et M. Thénard, dans le cinquième volume de sa *Chimie générale*, après avoir établi l'état de la question sur la théorie de la fermentation, fait remarquer qu'elle est bien loin d'être résolue.

Dans ces derniers temps, M. Liebig (1) comparant la fermentation à un grand nombre d'autres réactions chimiques qu'il trouve analogues, la range dans une classe de faits qu'il appelle métamorphoses organiques; il désigne ainsi les décompositions par lesquelles les élé-

---

(1) *Introduction à la Chimie organique.* 1840.

ments d'une matière organique se groupent dans un autre ordre que celui où ils existaient et donnent naissance à de nouveaux produits. Ce qui, suivant lui, distingue les métamorphoses organiques des décompositions ordinaires, c'est que les corps sous l'influence de qui elles ont lieu n'interviennent en aucune façon par leurs éléments dans les combinaisons nouvelles. La cause qui peut déterminer cette classe de phénomènes peut être variable, quelquefois elle n'est nullement apparente, mais souvent elle doit être rapportée à la chaleur, à l'action des acides ou des alcalis, à la présence de l'air, au contact de plusieurs métaux dans des états particuliers, ou enfin à certaines matières qui se trouvent elles-mêmes en décomposition.

Aux termes de la définition précédente la fermentation alcoolique est une métamorphose organique: en effet en présence d'une matière qui se décompose, de la levure de bière, par exemple, le sucre, sans que le ferment se combine en rien avec les nouveaux produits formés, se décompose et donne lieu à deux combinaisons moins complexes que le sucre, et auxquelles les éléments de l'eau ont concouru.

Cette théorie nouvelle sur la fermentation, M. Liebig l'appuie principalement sur deux faits : le premier c'est que si dans une liqueur qui subit la fermentation alcoolique la quantité de matière sucrée est plus grande proportionnellement que celle du ferment, la décomposition de ce dernier étant plus tôt achevée que celle du sucre, il reste alors une certaine quantité de sucre qui ne fermente plus; s'il en est ainsi pour M. Liebig, c'est que la cause de la décomposition ou de la métamorphose n'agissant plus, le sucre, qui par lui-même ne peut pas fermenter, est arrêté dans sa décomposition. Le second fait c'est que si la quantité de levure est prédominante, non seulement tout le sucre se transforme en alcool et en acide carbonique, mais après sa parfaite transformation il reste une certaine quantité de levure qui continue à se décomposer, et qui pourrait déterminer la fermentation d'une nouvelle portion de sucre qu'on ajouterait.

La levure de bière n'est pas le seul corps qui par sa décomposition détermine la fermentation alcoolique; beaucoup d'autres peuvent produire le même résultat pourvu qu'ils soient aussi dans un état de décomposition, tels sont l'albumine, le caséum, l'urine, la fibrine, le gluten.

§. III. Si maintenant nous cherchons à étendre ce que nous venons de dire de la fermentation du sucre à celle du suc de raisin ou de tout autre suc sucré naturel ou artificiel, rien ne sera si simple que de nous expliquer ce qui s'y passe quand on les abandonne à eux-mêmes dans les circonstances de température les plus propres à la fermentation.

Le suc de raisin ou le moût, parmi d'autres corps, contient dans sa composition beaucoup d'eau, une matière sucrée assez abondante et un principe particulier mal défini, soluble dans l'eau, contenant de l'azote dans sa composition, et qui est susceptible de s'altérer avec la plus grande facilité

Si on prépare le suc de raisin, comme le fait M. Gay-Lussac, à l'abri de l'air sous une cloche pleine de mercure, il n'y a même, après un temps très long, aucun indice de fermentation ; mais si on y fait arriver quelques bulles d'oxigène ou d'air atmosphérique, la fermentation ne tarde pas à paraître. La présence de l'air ou de l'oxigène a donc pour effet de développer la fermentation dans le moût, et voilà pourquoi elle s'y détermine immédiatement quand il a été préparé comme on le fait ordinairement au contact de l'air.

M. Gay-Lussac a non seulement constaté cette propriété du gaz oxigène de développer la fermentation, mais encore il a cherché à déterminer comment ce gaz agit. Suivant lui, il est absorbé par la matière azotée particulière dont nous avons parlé plus haut, et la transforme au moins en petite quantité en un ferment analogue à la levure de bière. Dès que cette influence de l'oxigène a eu lieu, la fermentation commence bientôt, et elle continue sans qu'une nouvelle influence de l'oxigène soit nécessaire jusqu'à ce que tout le sucre se soit transformé en alcool et en acide carbonique, à moins que, comme cela arrive pour les vins préparés avec les raisins très sucrés, la quantité de sucre ne soit assez considérable pour qu'il en reste encore lorsqu'il s'est produit assez d'alcool pour coaguler le ferment et lui ôter la propriété de continuer la fermentation.

Le point le plus curieux des expériences de M. Gay-Lussac sur le suc de raisin, c'est sans contredit l'observation qu'une quantité infiniment petite d'oxigène suffit pour que la fermentation non seulement commence, mais même se continue sans qu'il soit nécessaire que l'oxigène intervienne de nouveau. Ce fait avait été constaté, mais il était resté sans interprétation plausible ; la théorie de M. Liebig sur les métamorphoses organiques et, par suite, sur la fermentation alcoolique en donne une explication satisfaisante. Cet illustre chimiste pense que le moindre contact avec l'oxigène ou l'air suffit à la matière si altérable du moût pour que sa décomposition commence, et une fois commencée cette décomposition peut se continuer d'elle-même jusqu'à la disparition complète de cette matière.

Ce que nous venons de dire du suc de raisin peut s'appliquer complètement à tous les autres sucs naturels susceptibles d'éprouver la fermentation alcoolique. En effet, dans tous on trouve du sucre

et une matière altérable analogue à celle contenue dans le moût, et qui a été pour MM. Gay-Lussac et Colin l'objet d'observations si intéressantes.

On avait pensé que d'autres matières que le sucre pouvaient subir la fermentation alcoolique; l'amidon, la féeule de pommes de terre, par exemple; mais il est reconnu que ces matières ne font pas exception : en effet, avant que les liqueurs préparées avec ces corps subissent la fermentation alcoolique, il est facile de constater qu'elles deviennent sucrées. Cette transformation de l'amidon et de la féeule en sucre a été parfaitement étudiée par beaucoup de chimistes, et notamment par MM. Th. de Saussure, Payen, et Guérin Vary, etc.

Maintenant que nous avons dit ce que nous connaissions de la fermentation alcoolique, hâtons-nous de revenir à notre sujet.

Tout l'alcool employé n'est pas obtenu avec le vin seulement, on en prépare une grande partie, comme nous avons déjà eu soin de l'indiquer, avec d'autres liqueurs fermentées. Nous allons nous occuper d'une manière particulière de la distillation du vin; après avoir décrit les procédés mis en usage pour retirer l'alcool de ce liquide, nous n'aurons rien à ajouter touchant la distillation de toutes les autres liqueurs alcooliques exploitées dans le commerce, qui se fait exactement de la même manière; mais nous indiquerons quelles sont celles de ces liqueurs qui sont le plus souvent employées et comment on les prépare.

§ IV. — Tous les vins ne sont pas également propres à la préparation de l'alcool. D'après les observations de Lavoisier, qui le premier a vu que l'alcool résulte de la transformation du sucre, on peut dire que les vins qu'on doit rechercher le plus pour la préparation de l'alcool sont ceux qui ont été préparés avec les raisins les plus sucrés. A ce titre les vins des pays chauds sont bien préférables aux vins des climats plus froids. Ceux là donnent quelquefois jusqu'au quart de leur volume d'alcool; ceux-ci en fournissent à peine le huitième ou le dixième.

L'alcool obtenu par la distillation des vins vieux est plus suave et plus abondant que celui que produisent les vins nouveaux : ce fait s'explique parceque pendant longtemps après leur fabrication, les vins, surtout au printemps et à l'automne, éprouvent encore un mouvement de fermentation occasionnée par un peu de matière sucrée qui d'abord avait été épargnée. Les vins blancs ne donnent pas plus d'alcool que les vins rouges; mais s'il n'est pas plus abondant, il est au moins plus suave. On les préférait encore pour

une autre raison; c'est que le travail, qui dure souvent quelques années après leur préparation dans les vins rouges, dure moins dans les vins blancs, et qu'ils sont par conséquent susceptibles d'être employés bien plus tôt que les autres. Dans tous les cas, les distillateurs ayant intérêt à se servir des vins les plus alcooliques, sont dans l'usage de les essayer préalablement pour déterminer la quantité d'alcool qu'ils contiennent et par conséquent la valeur qu'ils possèdent. Cette détermination se fait facilement par l'appareil de Descroizilles qui, comme on sait, fut perfectionné par M. Robiquet.

§ V. — Autrefois on se servait pour la distillation des vins d'appareils de petite dimension et de formes qui ont successivement varié. Sans chercher à faire la description de tous ces appareils, je citerai seulement que Porta, chimiste napolitain du XVIIe siècle, fit connaître deux espèces d'appareils ; le premier consistait dans une chaudière à la partie supérieure de laquelle communiquait un serpentin ; la seconde était une chaudière présentant supérieurement des renflements superposés à chacun desquels étaient soudés des tubes assez longs qui se rendaient dans des récipients. Il faut observer qu'à l'aide de ce dernier appareil il était possible d'obtenir en distillant avec soin des produits de plusieurs degrés, et qui étaient d'autant plus riches en alcool qu'ils provenaient des renflements les plus supérieurs.

Après Porta, sauf quelques légères modifications, les appareils distillateurs restèrent les mêmes jusqu'en 1780, que le célèbre Argaud conçut la première idée d'utiliser au profit de la distillation des vins la chaleur latente qu'abandonnent les vapeurs alcooliques quand elles viennent à se condenser. Il interposa entre le serpentin et l'alambic une cuve entourant un tube tourné en spirale que les vapeurs étaient obligées de traverser avant de se rendre au serpentin. La cuve qu'on remplissait avec du vin était placée par rapport à la chaudière de telle sorte que le vin, quand il était suffisamment chaud, pouvait facilement se rendre dans cette dernière. Dans une telle disposition d'appareil, les vapeurs condensées en partie en traversant le tube qu'entourait le vin de la cuve se dépouillaient surtout des vapeurs aqueuses qui retombaient dans la chaudière, tandis que les vapeurs alcooliques, plus subtiles, passaient outre sans cesser d'être vapeurs, et ne se condensaient que dans le serpentin ordinaire. Cette modification d'Argaud dans la distillation du vin lui permit d'obtenir immédiatement de l'alcool plus concentré qu'on ne l'avait obtenu avant lui; mais Edouard Adam de Nîmes alla plus loin. Il imagina d'appliquer l'appareil de Woolf à la distillation du vin, et d'obtenir ainsi de suite de l'alcool au degré de concentration demandé par le commerce. Pour

cela il mit un alambic en communication avec une série de vases métalliques bien fermés qu'il remplissait en partie de vin, et dans lesquels il faisait arriver la vapeur de l'un dans l'autre par des tubes plongeurs. Cette disposition présentait plusieurs avantages, d'abord de tirer tout le parti possible de la chaleur latente propre aux vapeurs, ensuite de n'exposer directement au feu que le vin de la première chaudière, celui des chaudières suivantes étant chauffé par les vapeurs des chaudières précédentes, et enfin de diminuer les chances d'altération qui peuvent résulter de l'action immédiate du feu sur le liquide à distiller; mais l'appareil d'Adam, bien supérieur à ceux qu'on employait auparavant, présentait encore quelques inconvénients. La pression intérieure qui résultait de la série de plusieurs tubes plongeurs fatiguait les appareils, et quoique pour y obvier on leur donnât des parois très épaisses, bientôt, pour citer les expressions de M. Et. Berard, chimiste distingué de Montpellier, dans un rapport sur l'appareil d'Adam, on voyait l'appareil s'ébranler, les soudures se déchirer, et de fâcheux accidents alors susceptibles de se produire.

A la même époque qu'Édouard Adam, Laurent Solimani, professeur de chimie et de physique à l'École centrale du département du Gard, imagina pour distiller le vin un appareil fondé sur d'autres principes, et qui, modifié d'abord par Curandau et depuis par Charles Derosne, est aujourd'hui celui qu'on emploie presque exclusivement dans les distilleries importantes, ou au moins celui qui donne les résultats les plus avantageux. Solimani construisit son appareil en partant de cette idée que si au sortir de la chaudière il forçait les vapeurs à parcourir, lentement et en s'élevant, un chemin tortueux placé dans un espace dont la température serait inférieure à celle de l'ébullition du vin, ces vapeurs, qui sont un mélange d'eau et d'alcool, éprouveraient dans ce trajet une diminution de température, et qu'il se ferait dans l'appareil même une véritable séparation d'eau qui retomberait dans la chaudière, et de vapeurs alcooliques, seules capables de se maintenir pour la température donnée.

Sans insister sur l'appareil de Solimani ni sur celui de Curandau, qui l'emportait sur le précédent parcequ'il était beaucoup plus simple, je décrirai seulement en quelques mots celui qui est préparé par M. Charles Derosne, et auquel ce savant industriel s'efforce encore chaque jour d'ajouter de nouvelles améliorations. On peut dire que les combinaisons de cet appareil distillateur sont telles qu'on y met à profit toute la chaleur produite par la condensation des vapeurs, qu'il fournit immédiatement de l'alcool aux différents degrés qu'on veut obtenir, et qu'il offre en outre le précieux avantage de la continuité.

Cet appareil consiste en deux chaudières placées l'une devant

l'autre dans une même maçonnerie ; la première est chauffée directement ; la seconde, qui peut encore être chauffée par le foyer, mais de loin, est plus élevée que la première : elle communique avec elle par un tube horizontal qui permet au vin qu'elle renferme de s'y écouler. Il existe entre ces deux chaudières une autre communication au moyen d'un tube qui part de la première, se courbe et va plonger jusqu'au milieu de la seconde. Ce tube doit donner passage aux vapeurs. La seconde chaudière est surmontée d'une colonne distillatoire qui communique elle-même avec l'extrémité d'un appareil condensateur appelé chauffe-vin, tandis que l'autre extrémité de ce chauffe-vin est en rapport avec un serpentin. Le liquide employé pour refroidir le serpentin et le condensateur est le vin même qu'on doit distiller Il est chauffé en traversant ces parties de l'appareil ; il passe ensuite par la colonne distillatoire, où il se chauffe encore plus, et il arrive presque bouillant dans les chaudières qu'il doit alimenter.

Non seulement il faut dans la distillation du vin avoir pour objet d'obtenir le plus de produit possible, mais encore il faut que ce produit présente les meilleures qualités : pour cela il faut que l'appareil distillatoire soit maintenu extrêmement propre. Les chaudières où se fait l'ébullition ont surtout besoin d'être souvent nettoyées. Par la concentration des liqueurs il se dépose des sels ou des matières colorantes qui s'attachent contre les parois et non seulement entraînent la prompte destruction de la chaudière, mais encore peuvent, en s'altérant sous l'influence d'une chaleur trop élevée, communiquer au produit distillé un goût de feu ou de brûlé. Pour prévenir ce grave inconvénient on peut, comme cela se pratique depuis plusieurs années en Angleterre, introduire dans les chaudières des pommes de terre coupées par morceaux : ces pommes de terre, en se délayant dans le vin ou dans le liquide en ébullition, lui donnent assez de viscosité pour que les matières qui tendent à se déposer soient maintenues en suspension. Pour un hectolitre de vin il suffit d'un demi-kilogramme de pommes de terre coupées en morceaux : il est à remarquer que la réussite est d'autant plus complète que les morceaux sont coupés plus petits. Au lieu de pommes de terre M. Clément a indiqué qu'on pouvait également se servir de la fécule qu'on en retire ; seulement il faut en employer quatre fois moins.

Les premiers produits de la distillation du vin ont en général une saveur peu agréable ; il faut les séparer de ceux qui suivent ; ils deviennent meilleurs en les distillant une seconde fois. Nous n'avons pas besoin de dire que, suivant la disposition des appareils distillatoires et suivant la température à laquelle on détermine la condensation des vapeurs, le vin fournit ou des alcools faibles, qui dans le commerce reçoivent le nom d'eaux-de-vie, et sont employés comme

boisson, ou des alcools plus concentrés, qui sont destinés à beaucoup d'autres usages, comme nous le dirons plus loin.

§ VI. — La distillation des diverses liqueurs fermentées dont on peut retirer aussi de l'alcool se fait exactement comme celle du vin ; sans répéter ce que nous avons déjà dit à ce sujet, nous nous bornerons à parler en quelques mots de la préparation de celles de ces liqueurs qui sont les plus usitées, et auxquelles on peut aussi donner le nom de vin.

Vin de mélasse. — Presque toutes les mélasses servent à préparer de l'alcool et de l'eau-de-vie ; on sait qu'aux colonies le rhum n'est autre chose qu'une eau-de-vie obtenue avec de la mélasse de sucre de canne. A Paris on prépare beaucoup d'alcool avec les mélasses de la betterave; ces dernières ont une saveur désagréable qui se retrouve dans le produit obtenu, et ne permet pas de l'employer comme le rhum à la boisson, mais c'est dans les arts que les alcools qu'elles fournissent trouvent leur usage. Pour préparer les vins de mélasse on délaie celle-ci dans de l'eau dont la température est de 25 à 30 degrés centigrades, en quantité telle que le mélange marque 12 degrés à l'aréomètre de Baumé, et puis on y ajoute de la levure de bière pour déterminer la fermentation.

Vin préparé avec des graines céréales. — Les graines employées sont plus particulièrement le seigle, l'avoine, le froment et l'orge; on les emploie ou isolées ou plus souvent mêlées plusieurs ensemble. Avant d'être soumis à la fermentation on leur fait subir quatre opérations indispensables : 1° la germination; 2° la mouture; 3° la trempe; 4° la macération. Pour la germination, on laisse les graines dans l'eau pendant quarante-huit heures; puis on les étend sur un plancher en couche peu épaisse; après vingt-quatre heures on les retourne avec des pelles de bois, et on continue cette opération deux fois par jour. Vers le cinquième jour des signes extérieurs de germination paraissent; vingt-quatre heures après qu'ils ont paru on les arrête en plaçant les graines dans une étuve chauffée à 60° jusqu'à dessiccation complète; quand elle est achevée on procède à leur mouture en les faisant passer entre deux cylindres. Suivant M. Dubrunfaut, qui a fait beaucoup d'expériences à ce sujet, le meilleur moyen de faire la trempe et la macération est le suivant : On place un mélange de 80 kil. de seigle et de 20 kil. d'orge sur un fond percé couvert d'un peu de paille dans une cuve à double fond; entre le fond percé, qui est supérieur et le fond inférieur, il y a un espace muni tout à la fois d'un tube assez élevé, par lequel on peut introduire de l'eau, et d'un robinet d'écoulement. On fait arriver par le

tube 200 litres d'eau à 35° ou 40°, et on brasse; après un quart d'heure on fait arriver de nouveau 400 litres d'eau bouillante et on brasse encore; après une demi-heure on sépare au moyen du robinet le liquide, qu'on place alors dans une cuve à fermentation. Les graines ainsi lavées une première fois sont traitées de nouveau par 300 litres d'eau qu'on soutire et qu'on place également dans la cuve à fermentation. Ces liqueurs réunies sont ensuite additionnées de levure de bière quand la température n'est plus que de 20 à 30 degrés, et quand la fermentation a cessé on procède à leur distillation.

Dans quelques pays, au lieu d'agir sur des grains qui n'ont subi la fermentation qu'en partie, comme le conseille M. Dubrunfaut, on n'emploie que des graines germées, comme cela se pratique même chez nous pour la fabrication de la bière.

Vin de pommes de terre. — On peut le préparer par plusieurs méthodes bien distinctes; une de ces méthodes consiste à faire cuire des pommes de terre, à les réduire en bouillie et puis à les faire macérer avec de l'orge germée ou malt.

Dans une cuve de la capacité de 23 hectolitres on place la pulpe cuite de 400 kilog. de pommes de terre; on y ajoute 25 kilog. d'orge germée, et on brasse avec une quantité suffisante d'eau à 30° ou 35° pour que la matière soit bien submergée; après une demi-heure on ajoute de nouveau de l'eau bouillante, jusqu'à ce que le mélange ait pris la température de 50° à 55°, et après deux ou trois heures on achève de remplir la cuve avec de l'eau convenablement chaude pour que le mélange n'ait que 20° à 25°, et il est alors mis en fermentation au moyen de la levure de bière.

On obtient beaucoup d'avantages sous le rapport de la quantité et de la qualité d'alcool obtenu en apportant au procédé précédent quelque modification. Au lieu de faire cuire les pommes de terre on en fait une pulpe crue qu'on place dans une cuve à double fond, et après avoir séparé le liquide qui s'en est écoulé pendant quelques heures on brasse cette pulpe avec de l'eau bouillante et de l'orge maltée; après un temps convenable pour que la pulpe se dépose on soutire le liquide, on brasse alors avec une nouvelle quantité d'eau qu'on soutire de même après quelque temps, et ainsi de suite jusqu'à ce que la pulpe ne donne plus rien de soluble et qu'on ait employé la quantité d'eau qui doit servir. Ce procédé, tout en évitant les frais de l'extraction de la fécule, présente à peu près les avantages de la méthode suivante, qui consiste à préparer directement avec cette substance le vin de pommes de terre.

La préparation du vin de pommes de terre au moyen de la fécule a été indiquée pour la première fois par Kirkoff en 1811, et depuis fut perfectionnée par beaucoup de savants. Voici, suivant M. Dubrunfaut, le meilleur moyen d'opérer. Dans de l'eau contenant de l'acide sulfurique, et portée à la température de 80 degrés, on verse peu à peu et en agitant constamment de la fécule délayée préalablement avec de l'eau froide; on ne fait une nouvelle addition que quand la fécule mise précédemment a tout à fait disparu. Ce traitement se fait dans la cuve à fermentation elle-même, et le mélange est maintenu à la température de 80° au moyen d'un courant de vapeur. Quand toute la fécule a été introduite on ferme la cuve avec soin, et on abandonne pendant six heures en s'opposant autant que possible à l'abaissement de température; ce temps est suffisant pour la transformation de la matière en sucre; on reconnaît d'ailleurs qu'elle est complète par quelques gouttes de teinture d'iode qui ne doivent déterminer dans la liqueur qu'une coloration purpurine. On sature alors l'acide sulfurique par du carbonate de chaux en excès; le sulfate de chaux formé et le carbonate de chaux sont séparés par décantation, et enfin les liqueurs sont mises en fermentation au moyen de la levure de bière.

Suivant Cadet de Gassicourt, on peut déterminer la transformation de la fécule de pommes de terre en sucre par l'acide sulfurique en employant la pulpe de pommes de terre cuite au lieu de la fécule elle-même.

M. Robiquet, guidé par les observations de Kirkoff et de Cadet de Gassicourt, imagina d'employer la pomme de terre sous un autre état; il donna le conseil qu'à l'époque de leur récolte les pommes de terre soient réduites en pulpe, que la pulpe, bien exprimée et séchée ensuite à l'étuve ou dans un four, soit convertie en une sorte de farine qui serait employée au fur et à mesure du besoin pour la préparation des vins de fécule.

Les alcalis caustiques peuvent, comme l'acide sulfurique, convertir la pulpe cuite de pommes de terre en sucre; M. Siemen de Pyrmont, qui fit cette remarque, répéta en grand son procédé à Copenhague devant Œrsted, qui l'a décrit. Il paraît que ce procédé est exécuté avec avantage en Danemarck, mais nous ne savons pas que dans nos pays on y ait recours quelque part.

Tous les alcools obtenus autrement que par la distillation du vin se distinguent par une saveur ou une odeur particulière, qui s'exalte surtout si on étend l'alcool d'eau ou si on en fait évaporer un peu soit dans une petite capsule, soit dans le creux de la main. Beaucoup de tentatives ont été faites pour enlever complètement à l'alcool cette

cause qui l'empêche d'être propre à beaucoup d'usages. Ainsi on a essayé l'action du charbon animal, de la potasse, de la chaux, du chlorure de chaux en petite quantité; mais ces différents moyens, s'ils n'ont pas été tout à fait infructueux, n'ont pas donné cependant des résultats aussi satisfaisants qu'on le désirerait. A consulter l'influence heureuse que le perfectionnement des appareils distillatoires a causé jusqu'ici sur la qualité des alcools, on est presque en droit d'espérer que c'est en les perfectionnant encore davantage qu'un jour on parviendra à obtenir des graines céréales, des betteraves et des pommes de terre des produits qui ne se distingueront plus de ceux du vin.

III.

§ Ier. — Les alcools que présente le commerce et qui ont été obtenus par la distillation du vin ou d'autres liqueurs fermentées ne sont pas purs; ils contiennent tous de l'eau en quantité plus ou moins considérable. Ceux qui en contiennent le moins sont désignés par les noms d'alcools, esprits; ceux qui en contiennent le plus sont appelés eaux-de-vie. Celles-ci se distinguent ordinairement par une couleur ambrée qu'elles prennent par leur séjour dans des tonneaux de chêne, où on est dans l'usage de les conserver: elles servent ordinairement de boisson; ceux-là au contraire doivent être incolores; ils reçoivent des usages bien plus variés.

La valeur des eaux-de-vie n'est pas toujours proportionnelle à la quantité d'alcool absolu qu'elles renferment; elle dépend plutôt de la nature des vins qui ont servi à les préparer; mais pour les alcools ou esprits elle est toujours déterminée par l'alcool réel qu'ils représentent. Il est donc important de savoir apprécier sous ce point de vue les alcools du commerce. Cette appréciation est facile à faire quand l'esprit qu'on veut essayer est un mélange d'eau et d'alcool, mais il n'en est pas de même s'il contient en outre des matières dissoutes qui influent sur sa densité; il faut alors, comme pour déterminer la richesse alcoolique du vin, procéder à la distillation jusqu'à ce que toutes les parties alcooliques aient été séparées, et puis apprécier la quantité d'alcool réel que le produit distillé contient.

Autrefois c'était par des moyens empiriques qu'on déterminait la richesse des esprits; ainsi on jugeait une eau-de-vie bonne si en brûlant elle pouvait déterminer l'inflammation de la poudre. Ce mode d'essai, dont on conçoit facilement toute l'inexactitude, était ordonné par un réglement au commencement de l'année 1729. On appréciait encore l'eau-de-vie en l'agitant dans un flacon allongé ap-

pelé *sonde*, et en jugeant sur la forme et la permanence des bulles d'air qui résultaient de l'agitation.

Fabroni, ayant observé que s'il saturait de carbonate de potasse une liqueur contenant un centième d'alcool celui-ci se séparait et venait occuper la partie supérieure de la dissolution, pensa que l'emploi de ce sel pouvait encore être un moyen alcoométrique.

En 1770, le gouvernement espagnol prescrivait qu'une eau-de-vie était bonne si une goutte d'huile qu'on y versait tombait au fond.

Borie et Pouget, en 1772, proposèrent un alcoomètre; c'était un pèse-liqueur muni d'un thermomètre, et à la partie inférieure duquel il était possible de fixer des poids. Le plus pesant était appelé *preuve de Hollande;* il déterminait l'affleurement de l'instrument dans une eau-de-vie contenant 50 centièmes d'alcool. Le poids le plus léger s'appelait *trois sept*, il faisait affleurer dans l'alcool le plus déflegmé qu'on connût alors. Les expressions de *trois sept*, de *trois six* et de *trois cinq* étaient ensuite employées pour désigner des alcools d'une certaine concentration; elles signifiaient que trois parties d'alcool *trois sept*, *trois six* ou *trois cinq* pouvaient donner, étant convenablement étendues d'eau, le premier sept, le second six et le troisième cinq parties d'eau-de-vie *preuve de Hollande.*

Les aréomètres de Baumé et de Cartier furent ensuite les instruments qu'on employa pour apprécier l'alcool jusqu'à ce que M. Gay-Lussac, chargé par le gouvernement de trouver un moyen plus rigoureux que tous ceux qui étaient déjà connus, proposa son alcoomètre, au moyen duquel, un alcool étant donné, la quantité dont l'instrument s'y enfonce fait connaître combien la liqueur essayée contient d'alcool réel sur cent parties.

Nous ne décrirons pas cet alcoomètre que tout le monde connaît, et dont la forme est absolument celle des aréomètres ordinaires; nous dirons seulement que pour le graduer M. Gay-Lussac le plongea dans de l'eau distillée et marqua *zéro* au point d'affleurement, qu'il marqua 100 degrés au point d'affleurement dans l'alcool pur, et enfin qu'il détermina les divisions intermédiaires en faisant plonger successivement l'instrument dans des mélanges d'eau et d'alcool purs qu'il faisait lui-même, et qui par conséquent lui étaient connus.

L'alcoomètre de M. Gay-Lussac a été gradué à la température de 15°; par conséquent, l'indication qu'il donne hors de cette température n'est pas l'expression de la vérité. Si la température est supérieure, l'alcool essayé semble plus riche qu'il n'est réellement, à cause de la dilatation, et le contraire arrive si la température est plus basse. Pour mettre son instrument à la portée de tous, M. Gay-Lussac a fait

connaître des tables de correction qui indiquent quelle est à 15° la richesse alcoolique et la densité d'un esprit dont le titre sous ces deux points de vue est connu pour toute autre température. M. Marozeau a construit aussi une table de correspondance entre les densités et les degrés de l'aréomètre de Cartier, ce qui rendait cet instrument comparable jusqu'à un certain point à l'alcoomètre de M. Gay-Lussac ; mais les instruments de Cartier sont si peu semblables à eux-mêmes dans le commerce qu'il n'est pas rare d'en trouver qui diffèrent entre eux d'un et même de plusieurs degrés, comme cela est arrivé à M. Gay-Lussac lorsqu'il s'est occupé de son alcoomètre.

§ II. — Les usages de l'alcool sont extrêmement nombreux ; aussi en consomme-t-on de très grandes quantités. La plus grande partie s'emploie comme boisson, soit à l'état d'eau-de-vie, soit à l'état de liqueurs ; les eaux-de-vie contiennent environ la moitié de leur poids d'alcool pur ; les plus estimées sont celles qu'on obtient directement par la distillation du vin ; elles sont d'autant plus recherchées qu'elles sont plus vieilles. Beaucoup d'eaux-de-vie sont préparées artificiellement dans les localités où on les consomme, en mêlant l'alcool que le commerce transporte partout avec une quantité convenable d'eau et en colorant le mélange avec un peu de caramel. Il est assez facile de distinguer ces eaux-de-vie factices de celles qui ont été préparées directement par la propriété que possèdent ces dernieres de colorer les sels de fer en vert, en raison d'une petite quantité de matière tannante que leur cèdent probablement les vases en bois neuf dans lesquels on les renferme : toutefois, si telle est la cause de l'action des eaux-de-vie bonnes sur les sels de fer, on conçoit qu'il serait facile de donner la même propriété aux eaux-de-vie artificielles et de rendre impossible de les distinguer par là des premières.

Dans les arts on emploie l'alcool pour la préparation des vernis fins et pour celle des poudres fulminantes, dont la consommation augmente chaque jour.

On se sert également d'alcool pour conserver des matières végétales et animales, comme des fruits, des objets d'histoire naturelle, des préparations anatomiques. Il agit sans aucun doute dans ces diverses circonstances en dépouillant les corps de leur humidité naturelle et en les privant du contact de l'air.

Tout le monde sait encore de quelle utilité est l'alcool dans le laboratoire du chimiste, où il est chaque jour employé, soit dans des analyses pour isoler certaines matières les unes des autres, soit dans le but d'opérer des dissolutions et des cristallisations ; mais de tous les

services que rend l'alcool ceux que reçoit la pharmacie ne sont pas les moins importants; il fait partie en effet d'une foule de préparations médicinales où il entre, dans les unes comme un véhicule qui détermine leur forme, tels les alcoolés et les alcoolats, dans d'autres comme un ingrédient utile par ses propriétés toniques et excitantes, dans quelques-unes enfin comme un élément qui se modifie sous l'influence des réactions chimiques, par exemple, dans les éthers. C'est toujours l'alcool de vin qu'il faut préférer pour la pharmacie; il doit avoir une odeur et une saveur franches, et pour être sûr qu'il ne contient aucune matière fixe en dissolution il est convenable qu'il ait été rectifié. On ne l'emploie pas toujours au même état de concentration; on peut réduire à trois degrés l'alcool dont le pharmacien se sert:

L'alcool à 21° de Cartier	ou à	55	centièmes;
à 33°	»	85	»
à 36°	»	93	»

En général on peut dire que le premier s'emploie quand on veut dissoudre des matières également solubles dans l'eau et dans l'alcool; le second qui est usité le plus souvent, quand on a pour objet de traiter des matières qui contiennent tout à la fois des substances solubles dans l'eau et d'autres solubles dans l'alcool, et qu'on ne veut dissoudre que les dernières; et enfin le troisième s'emploie dans un petit nombre de cas où les principes dont on doit charger l'alcool sont difficilement solubles.

Les matières qu'on met en contact avec l'alcool sont traitées ou bien par macération ou digestion, ou bien par distillation; de là deux classes de préparations que j'ai déjà nommées : 1° les alcoolés, qu'on appelait autrefois teintures; 2° les alcoolats. Plusieurs de ces préparations portaient autrefois des noms empiriques : tels que ceux *d'esprits, baumes, élixirs, quintescence.*

Des alcoolés. — Ils résultent de la dissolution dans l'alcool d'un ou de plusieurs principes médicamenteux. Ils s'obtiennent par simple solution, si la matière est entièrement soluble, ou sinon, par macération ou digestion. On n'a pas souvent recours à la digestion à cause de la déperdition que l'alcool peut éprouver sous l'influence de la chaleur. Pour s'en garantir autant que possible dans les cas rares où il faut opérer par digestion on se sert d'appareils distillatoires dont les récipients sont bien refroidis, ou de l'appareil indiqué par MM. Berthemot et Corriol. La méthode de déplacement a été indi-

quée aussi pour la préparation de plusieurs alcoolés. Quand on doit faire agir l'alcool sur plusieurs substances qui cèdent plus ou moins facilement leurs principes solubles, il est utile de ne les soumettre à son action que successivement, en commençant par celles qui sont le moins attaquables.

Le plus ordinairement on divise les alcoolés en simples et en composés ; mais cette classification n'atteignant pas toutes les préparations alcooliques, M. Guibourt en a indiqué une autre qui est beaucoup plus générale, et dans laquelle ce savant praticien a tâché de grouper les alcoolés d'après leur composition. Il établit cinq sections : 1° les alcoolés proprement dits ; 2° les alcoolés sucrés ou ratafiats ; 3° les alcoolés acides ; 4° les alcoolés ammoniacaux ; 5° les alcoolés de sels métalliques.

Des alcoolats. — On appelle ainsi de l'alcool chargé par distillation des principes volatils d'une ou de plusieurs substances médicamenteuses. Ces substances, qui sont ordinairement des plantes, sont presque toujours employées sèches, comme pour les alcoolés, à moins que la dessiccation ne soit capable de les priver de principes qu'il est utile qu'elles possèdent. Avant de procéder à la distillation des alcoolats, qui doit toujours se faire au bain marie, il est quelquefois bon de laisser macérer les substances avec l'alcool pendant quelque temps, c'est lorsqu'elles sont difficilement pénétrables ou que leurs principes sont peu solubles.

Rarement on fait entrer dans les alcoolats des substances minérales, et jamais de substances animales. Les alcoolats sont divisés en simples et en composés, et parmi ces derniers on en distingue un certain nombre sous le nom d'alcoolats ammoniacaux.

Nous terminerons par signaler encore une application importante de l'alcool à la pharmacie, c'est son usage dans la préparation des produits éthérés, et surtout de l'éther sulfurique, sans contredit l'un des médicaments les plus précieux de l'art de guérir.

J'ai cherché à faire l'histoire de l'alcool, parcequ'il m'a semblé qu'il pouvait y avoir quelque intérêt à grouper les faits qui se rattachent à un des corps de la chimie organique qui ont été certainement le plus étudiés. Malgré mes efforts, je m'empresse de reconnaître combien je suis au dessous de la tâche que j'ai entreprise. Cependant, quelque indigne qu'il soit, j'ose présenter ce travail comme thèse à l'Ecole de pharmacie, en réclamant de MM. les professeurs toute l'indulgence dont j'ai besoin, et que la bienveillance qu'ils m'ont toujours accordée m'engage aujourd'hui à attendre d'eux.

FIN.

